N° d'ordre: 202 - Série E

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel GUBLER
Licencié ès-Sciences - Ingénieur E.N.S.C.S.
Assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

1re THÈSE

**LA STRUCTURE DU POLYÉTHYLÈNE
SES VARIATIONS AVEC LES CARACTÉRISTIQUES MOLÉCULAIRES
ET L'HISTOIRE THERMIQUE DES ÉCHANTILLONS**

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 13 février 1961 devant la Commission d'examen:

MM. Ch. SADRON ..... PRESIDENT

H. BENOIT
J. BRENET
L. JACQUÉ
} EXAMINATEURS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550001_0037

N° d'ordre: 202 - Série E

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel GUBLER
Licencié ès-Sciences - Ingénieur E.N.S.C.S.
Assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

1re THÈSE

**LA STRUCTURE DU POLYÉTHYLÈNE
SES VARIATIONS AVEC LES CARACTÉRISTIQUES MOLÉCULAIRES
ET L'HISTOIRE THERMIQUE DES ÉCHANTILLONS**

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Soutenues le 13 février 1961 devant la Commission d'examen:

MM. Ch. SADRON ..... **PRESIDENT**
H. BENOIT
J. BRENET
L. JACQUÉ
EXAMINATEURS

BIBLIOTHÈQUE
CENTRALE

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE,

Professeurs Honoraires : Ed. BAUER - P. de BEAUCHAMP - L. BOUNOURE - A. CHRETIEN - H. CARTAN - Cl. CHABAUTY - A. DANJON - J. DENY - Ch. EHRESMANN - M. FRECHET - G. FOEX - H. GAULT - L. HACKSPILL - A. HEE - Mme A. HEE - R. HOCART - A. KIRRMANN - G. LEMEE - P. L'HERITIER - A. LICHNEROWICZ - L. NEEL - H. OLLIVIER - G. RIBAUD - R. ROMANN - E. TERROINE - E. THIRY - H. VILLAT - Et. WOLFF.

Professeurs :

G. CERF	T.	Analyse supérieure
H. WEISS	T.	Physico-Chimie des Hydrocarbures
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
R. BONNET	T.	Chimie biologique
H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et Théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie Générale
Ch. SADRON	T.	Physicochimie Macromoléculaire
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique théorique
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale

H. BENOIT	T.	Physique générale
J.L. KOSZUL	T.	Topologie
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. VIAUD	T.	Physico-Physiologie
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET		Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.T.P.	Chimie P.C.B.
Mlle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie
Mlle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique
R. THOM	T.	Mécanique rationnelle
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ		Chimie biologique
J. BRENET	T.T.P.	Chimie Physique
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr. STEPHAN		Zoologie
Cl. LEVI		Biologie générale
A. COCHE		Chimie nucléaire
R. CERF	T.T.P.	Physique
M. BERGER		Mathématiques
J. FRENKEL		Mathématiques
P. TAGLANG		Physique
J.P. LONCHAMP		Physique

Maîtres de Conférences :

J. PARROD	Chimie
J. BOSCHER	Mécanique des Fluides
A. SIGOT	Zoologie
A. DELUZARCHE	Chimie
J. COGNE	Géologie
R. WEY	Minéralogie
J. WUCHER	Physique expérimentale
J. YOCCOZ	Physique mathématique
A. FUCHS	Mathématiques
J.B. DONNET	Chimie physique
Mme D. MAGNAC	Physique
A. ARMBRUSTER	Physique
Mme M. BRINI	Chimie
A. GALLMANN	Physique
M. DAUNE	Physique
J.P. ADLOFF	Chimie nucléaire
P. MIALHE	Physiologie animale
A. ROCHE	Physique du Globe

L. HIRTH	Botanique
J. CREMILLARD	Mathématiques
G. PERNY	Physique
J. LEVISALLES	Chimie
D. BERNARD	Mathématiques
R. BARO	Physique (Metz)
G. LAPRAZ	Botanique
H. DANAN	Physique (Mulhouse)
M. ZISMAN	Mathématiques
E. DANIEL	Mathématiques
F. NORGUET	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

A mes fils

A Monsieur Charles SADRON

A Monsieur André J. KOVACS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules à Strasbourg.

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur Charles SADRON, toute ma reconnaissance pour le bienveillant accueil qu'il m'y a réservé.

Ma gratitude va également à Monsieur le Professeur Henri BENOIT dont les judicieux conseils et l'inaltérable patience ont permis la mise au point définitive de ce travail.

Comment exprimer en quelques mots tout ce que je dois à mon Maître et Ami, Monsieur André KOVACS qui a suivi pas à pas le développement de cette thèse et y a puissamment contribué par de fructueuses discussions. Qu'il sache combien je regrette son absence en ce jour !

Avec la liste de tous ceux, chercheurs, techniciens et administratifs du C.R.M. que je voudrais remercier pour l'aide qu'ils m'ont apportée, on pourrait remplir plusieurs pages. Parmi eux cependant, il serait injuste de ne pas citer Claude REISS à la collaboration efficace duquel je dois d'avoir pu finir cette thèse malgré mon passage sous les drapeaux et Jean-Paul GABEL dont la compétence m'a permis de surmonter maintes difficultés techniques.

Je tiens également à remercier Messieurs les Professeurs JACQUE et BRENET d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je n'aurais garde aussi d'oublier la Direction de la Compagnie PECHINEY dont l'aide matérielle a permis la réalisation de ce travail et il m'est particulièrement agréable enfin, de remercier Messieurs THIESSE et RIOU ainsi que les ingénieurs du Centre de Recherches d'Aubervilliers pour la complaisance dont ils ont toujours fait preuve à mon égard.

TABLE DES MATIERES.

Pages

INTRODUCTION 15

MATERIAUX 21

PREMIERE PARTIE. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES ET STRUCTURALES DES ECHANTILLONS

CHAPITRE I : PARAMETRES MOLECULAIRES 25

Paragraphe 1 - Masses moléculaires 25

Appareillage - Mode opératoire 26

Etude des fractions 32

Discussion des résultats 37

Paragraphe 2 - Ramifications et insaturations 41

Spectre Infra-Rouge du polyéthylène 42

Origine et nature des ramifications 45

Calcul du taux de ramification 46

CHAPITRE II : PARAMETRES STRUCTURAUX 53

Paragraphe 1 - Volume spécifique 53

Appareillage - Mode opératoire 53

Calcul 54

Histoire thermique des échantillons 59

Paragraphe 2 - Taux de cristallinité 61

Méthodes de détermination 61

DEUXIEME PARTIE. ETUDE COMPARATIVE DE LA STRUCTURE EN FONCTION DES TRAITEMENTS APPLIQUES

CHAPITRE III : VARIATIONS ISOCHRONES DES PARAMETRES STRUCTURAUX. PROPRIETES THERMIQUES 69

Paragraphe 1 - Etude des courbes volume spécifique-température 69

Résultats expérimentaux 69

Discussion des résultats 79

Pages

Paragraphe 2 - Influence de la température sur la structure semi-cristalline 83

Calcul du taux de cristallinité - Variations avec la température 83

Détermination de la distribution des longueurs des cristallites 89

CHAPITRE IV : VARIATIONS ISOTHERMES DES PARAMETRES STRUCTURAUX - CINETIQUES DE CRISTALLISATION 99

Paragraphe 1 - La recristallisation 99

Description phénoménologique 99

Equation générale 104

Discussion des résultats 110

Le phénomène de ralentissement 112

Paragraphe 2 - La cristallisation du polymère fondu 115

Cas des échantillons linéaires 115

Cas des échantillons ramifiés et des fractions 121

Paragraphe 3 - Mécanismes et aspects morphologiques de la cristallisation - Discussion des résultats .. 127

Mécanismes de cristallisation 127

Aspects morphologiques 133

Paragraphe 4 - Aperçu sur la cristallisation en solution diluée 138

CONCLUSIONS 145

Références bibliographiques 149

INTRODUCTION

D'une constitution chimique très simple qu'on peut traduire par la formule idéalisée CH_3 -$(CH_2)_n$- CH_3*, la macromolécule de polyéthylène polymère d'addition de l'éthylène se présente schématiquement comme une chaîne linéaire constituée d'un grand nombre d'unités élémentaires -CH_2- (groupes méthylène) et terminée à ses extrémités par deux groupes -CH_3- (groupes méthyle). Le squelette moléculaire formé par des atomes de Carbone liés par des liaisons de covalence présente l'habituelle forme en zig-zag avec un angle de 112° et une distance de 1,54 Å entre deux atomes de Carbone consécutifs.

La simplicité et surtout la remarquable régularité de sa structure moléculaire font du polyéthylène un polymère cristallisable dans des conditions appropriées. A l'état condensé, en effet, l'étude par diffraction aux rayons X d'un échantillon quelconque obtenu par refroidissement à partir de l'état fondu révèle l'existence de régions d'ordre pouvant s'étendre sur plusieurs centaines d'Angströms et présentant les caractéristiques des réseaux cristallins des corps de bas poids moléculaire. A la différence de ces derniers cependant, l'ordre cristallin ne s'étend jamais à l'intérieur de tout l'échantillon et les clichés de rayons X montrent toujours la présence de domaines, variables en taille et en nombre avec l'échantillon, dans lesquels le caractère diffus de la diffraction rappelle la structure des liquides. Avant d'envisager plus en détails la structure fine de ce polymère que les deux caractères précédents conduisent à désigner sous le terme général de polymère semi-cristallin, il se pose le double problème de savoir pourquoi le polyéthylène, analogue par sa structure chimique aux n-paraffines, ne peut être entièrement cristallin à l'image de celles-ci et pourquoi la taille des régions cristallines varie d'un échantillon à l'autre.

Si l'on suppose remplies les conditions thermodynamiques favorables à la cristallisation, celle-ci ne dépend plus que de la régularité structurale et il va de soi dès lors qu'elle sera perturbée par la présence de groupes d'atomes différant de l'unité élémentaire CH_2 et constituant autant d'irrégularités dans la chaîne. Or, les conditions de polymérisation de l'éthylène conduisent précisément à l'apparition en nombre plus ou moins élevé, de groupes étrangers et particulièrement de groupes méthyle apparaissant soit aux extrémités

* Cette formule correspond à celle du polyméthylène préparé au laboratoire par décomposition du diazométhane.

de la macromolécule soit à celles des chaînes latérales courtes se branchant sur la chaîne principale durant la polymérisation.

Les irrégularités de la chaîne qui dépendent des procédés de polymérisation suffisent en général à expliquer les différences constatées dans la structure des divers échantillons. De plus, la comparaison avec les n-paraffines qui sont également terminées par des groupes $-CH_3$ suggère une influence non négligeable de la longueur des chaînes qui peut, au-dessus d'une certaine limite, arrêter la cristallisation par l'enchevêtrement qu'elle entraîne.

Il apparaît donc que la structure fine du polyéthylène et ses propriétés dépendent de paramètres moléculaires dont la valeur résulte uniquement des procédés de polymérisation.

Structure fine et texture du polyéthylène.

La taille des régions cristallines observées aux rayons X ne dépassant pas quelques centaines d'Angströms alors que la longueur totale de la macromolécule dépliée est généralement de plusieurs milliers, il est nécessaire d'admettre que la même molécule traverse successivement des régions d'ordre et de désordre plus souvent appelées régions cristallines ou cristallites et régions amorphes. Dans les premières, les portions de chaînes de différentes molécules sont parallèles entre elles de façon à réaliser un ordre tridimensionnel à longue distance ; dans les domaines amorphes par contre, les chaînes sont dans l'état de configurations statistiques caractéristique des liquides visqueux. En l'absence de toute contrainte extérieure, les cristallites sont orientés de façon statistique les uns par rapport aux autres de sorte que la structure semi-cristalline du polyéthylène se conçoit comme une succession de cristallites orientés au hasard et connectés entre eux par des portions de chaînes traversant les domaines amorphes. A l'échelle macroscopique (figure 1) l'ensemble a l'aspect de paquets cristallins noyés dans une matrice amorphe plus ou moins importante : les portions de chaîne situées à l'interface des cristallites et des régions amorphes sont assimilables à des franges flexibles d'où le nom de théorie des franges micellaires donné à ce modèle structural (1).

L'examen de films minces de polyéthylène au microscope polarisant montre par ailleurs l'existence d'une organisation à beaucoup plus grande échelle à l'intérieur des échantillons. Cette organisation assimilable à une superstructure (texture) se traduit par l'existence de sphérulites, régions biréfringentes pouvant atteindre jusqu'à 0,1 mm. de diamètre et caractérisant une agrégation tridimensionnelle des cristallites partiellement orientés et des régions amorphes qui y sont atta-

Figure 1- Structure fine du polyéthylène. D'après MANDELKERN ([66])

chées. Les conditions de cristallisation déterminent la nature et la forme des sphérulites qui reflètent cependant dans tous les cas la présence de matière cristalline entourée de régions amorphes.

Le modèle structural simple proposé jusqu'ici implique une certaine discontinuité entre les domaines amorphes et cristallins et ne précise pas de façon nette le rôle des franges situées à leur interface, pas plus qu'il ne donne de renseignements détaillés sur la nature physique du domaine amorphe : désordre complet ou ordre à courte distance. Les travaux récents de KELLER ([2]) et de STUART([3]) sur la cristallisation des polymères en solution diluée ont conduit ces auteurs à considérer le polyéthylène comme un continuum cristallin (paracristal) présentant des désordres locaux et à substituer ainsi à la notion de cristallin et d'amorphe la notion d'ordre plus ou moins parfait. Il semble certain effectivement que la séparation du polymère en deux fractions cristalline et amorphe n'est qu'une idéalisation qu'il faudrait remplacer par la notion de spectre d'ordre dans le poly-

mère. Cependant, l'absence de toute donnée quantitative sur cet ordre nous a conduit à utiliser le concept classique qui permet d'ailleurs d'interpréter parfaitement les propriétés et les différences structurales des échantillons les plus divers.

On conçoit sans peine que la nature semi-cristalline du polyéthylène modifie considérablement ses propriétés physiques et mécaniques par rapport à celles du polymère fondu qui sont analogues à celles des liquides visqueux et que ces propriétés soient liées à l'importance de la fraction cristalline.

Il importe donc de définir celle-ci quantitativement ; nous l'avons fait au moyen du taux de cristallinité qui mesure le pourcentage en poids de matière cristalline d'un échantillon. Ce paramètre n'est pas accessible directement à l'expérience, aussi est-il nécessaire de le relier à une grandeur facilement mesurable : nous avons adopté le volume spécifique v.

On sait (4) que le volume du polyéthylène ne dépend pas seulement de facteurs thermodynamiques classiques comme la température T, et la pression p, mais qu'il subit une évolution au cours du temps t, qui varie suivant l'histoire thermique de l'échantillon.

On peut montrer qu'il existe une équation d'état généralisée

$$v = f\ (T, t, p) \qquad (1)$$

qui se ramène, puisque toutes nos expériences ont été faites à la pression atmosphérique, à

$$v = f\ (T, t) \qquad (2)$$

ce qui permet d'écrire sous forme différentielle :

$$dv = \left(\frac{\delta v}{\delta T}\right)_t dT + \left(\frac{\delta v}{\delta t}\right)_T dt \qquad (3)$$

Nous nous sommes donc proposés dans ce travail d'étudier l'influence simultanée des paramètres moléculaires et des facteurs physiques externes : température et temps, sur les paramètres qui caractérisent la structure et les propriétés du polyéthylène : le volume spécifique et le taux de cristallinité. Nous avons été amenés ainsi à choisir des échantillons offrant la gamme la plus vaste possible de caractéristiques moléculaires et à définir d'autre part, de façon rigoureuse l'histoire thermique des échantillons qui dépend de T et t.

Ce problème n'est pas sans analogie avec celui que pose la métallurgie mais se révèle plus difficile du fait de la complexité accrue des molécules entrant dans l'édifice cristallin.

La Ière partie sera consacrée à la détermination des paramètres étudiés.

Dans un premier chapitre, nous définirons et calculerons les paramètres moléculaires qui caractérisent les divers échantillons, à savoir la masse moléculaire et le taux de ramification. Le chapitre II traitera des paramètres structuraux ; nous y décrirons la technique dilatométrique employée pour la mesure du volume spécifique, les différents traitements thermiques pratiqués et les divers modes de détermination du taux de cristallinité.

Dans une IIème partie, nous étudierons l'influence sur la structure des caractères moléculaires, et des facteurs externes suivant un plan qui découle de la relation (3).

Dans le chapitre III, nous nous intéresserons aux variations isochrones des paramètres structuraux, ce qui nous conduira à étudier entre autres la température de transition et la température de fusion du polymère. Nous montrerons au moyen d une théorie basée sur l expérience que les variations du volume spécifique avec la température permettent de déterminer les courbes de distribution des longueurs des cristallites.

Le chapitre IV sera consacré aux variations isothermes des paramètres structuraux. Nous y parlerons des diverses cinétiques de cristallisation que nous avons pu traiter par une équation extrêmement générale.

MATERIAUX

A - NATURE DES ECHANTILLONS. - PROCEDES DE POLYMERISATION.

Les matériaux utilisés dans nos expériences étaient des échantillons commerciaux, tous fabriqués par un des trois procédés industriels classiques de polymérisation de l'éthylène, à savoir :

1) Polymérisation sous haute pression.

Depuis sa découverte par FAWCETT, GIBSON et PERRIN (5) en 1937, ce procédé a subi d innombrables modifications portant sur les conditions de température et de pression et sur les catalyseurs employés. Les caractéristiques essentielles de cette polymérisation par radical libre sont une très haute pression (500 à 6.000 atmosphères), une température élevée (200 à 300° C) et la présence en concentration variable de catalyseurs de nature extrêmement variée (on utilise ainsi des corps aussi différents que des composés peroxydés, des oxi-mes, des métaux, des dérivés organomagnésiens, etc...). Aucun solvant n'est nécessaire, le polymère étant soluble dans le monomère comprimé. Les produits obtenus dans cette polymérisation, de masses moléculaires très variables suivant la température et la pression, sont généralement assez fortement ramifiés.

2) Polymérisation sous basse pression procédé ZIEGLER (6).

La pression, toujours inférieure à 10 atmosphères y est souvent égale et même inférieure à la pression atmosphérique, la température supérieure à 50° C, la polymérisation étant assurée par l'emploi de catalyseurs mixtes : dérivés alkyl de l'Aluminium, du Zinc et du Magnésium et composés métalliques des groupes IV et VI de la classification des éléments, plus particulièrement le Titane, le Tungstène et le Chrome.

3) Polymérisation sous basse pression procédé PHILLIPS (7).

Ce procédé, utilisant également une pression relativement basse (100 atmosphères) et une température comprise entre 150° et 200° C emploie un catalyseur hétérogène constitué d'un gel de silice et d'alumine servant de support à Cr_2O_3. La polymérisation s'effectue en phase liquide.

Dans les polymérisations sous basse pression, les masses varient également dans de larges limites du fait de la variation de concentration relative des catalyseurs mais les ramifications sont beaucoup moins nombreuses que dans la polymérisation sous haute pression ; dans le procédé PHILLIPS, elles sont pratiquement inexistantes.

Nous avons étudié 2 polyéthylènes de haute pression (Alathon et Plastylène 4 F), 2 échantillons polymérisés par le procédé PHILLIPS (Marlex 50 -Manolène) et une dizaine de polyéthylènes ZIEGLER (Ziegler M 50, HP 183, 149 etc...). En fait nous nous sommes plus particulièrement attachés à un représentant de chacun de ces 3 types, à savoir le Plastylène 4 F, le Ziegler M 50 et le Marlex 50 qu'il nous arrivera de représenter dans la suite de ce travail par les abréviations respectives P, Z et M.

B - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Tous ces produits nous ont été fournis par la Compagnie PECHINEY, à l'exception de l'Alathon existant au laboratoire, du Marlex 50 fourni par la PHILLIPS PETROLEUM C° et du Manolène par la MANUFACTURE NORMANDE de POLYETHYLENE.

Ils se présentaient soit sous forme pulvérulente, soit en granulés boudinés (M et P) soit enfin sous forme de plaques (20 × 20 × 0,3 cm) moulées par compression à 180° C pendant 15 minutes et refroidies de façon contrôlée.

Les expériences dilatométriques ont été faites le plus souvent à partir d'éprouvettes découpées à l'emporte-pièce dans les plaques soit encore directement à partir de granulés (cas du Marlex).

Nous avons cependant été amenés à modifier dans certains cas l'état originel des produits.

C'est ainsi que la nécessité d'avoir des films très minces et d'épaisseur définie en vue d'études optiques (spectographie IR - Microscopie) nous a conduit à mouler par compression les poudres ou granulés entre 2 tôles d'aluminium séparées par des cales d'épaisseur constante ; la presse hydraulique chauffante utilisée était une presse MIE, type IFC la pression de l'ordre de 15 tonnes, la température comprise entre 180 et 200° C.

Après leur transformation éventuelle et préalablement à toute mesure, les échantillons ont été placés dans des dessicateurs, à température ordinaire, sous vide et en présence de $P_2 O_5$, de façon à absorber l'eau ou les matières volatiles susceptibles par leur dégagement ultérieur de fausser les résultats.

PREMIERE PARTIE

DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES ET STRUCTURALES DES ECHANTILLONS.

CHAPITRE I.

PARAMETRES MOLECULAIRES.

Paragraphe 1 DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES.

Une des caractéristiques essentielles des hauts polymères est d'être composés d'un mélange de molécules de longueur très variable, d'où la nécessité de définir leur masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M_n}$ si l'on considère le nombre de molécules de longueur donnée et une masse moyenne en poids $\overline{M_w}$ si l'on envisage le pourcentage en poids de ces mêmes molécules. Le rapport $\overline{M_w}$ / $\overline{M_n}$ est souvent utilisé pour caractériser l'hétérogénéité de distribution des masses : il est égal à 1 lorsque toutes les molécules sont identiques.

La détermination des masses moléculaires moyennes en valeur absolue suppose l'emploi de techniques physicochimiques particulières (osmométrie - cryoscopie - ébulliométrie - diffusion de la lumière) et on se contente souvent d'une technique expérimentale particulièrement simple : la viscosimétrie.

Le fractionnement des échantillons bruts combiné avec la mesure des viscosités des fractions obtenues permet de caractériser les différents moments de la distribution de leurs poids moléculaires à condition de connaître la relation liant la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à une des masses moléculaires moyennes. Nous nous sommes donc proposé d'établir une telle loi pour les variations de $[\eta]$ avec $\overline{M_w}$ en utilisant la diffusion de la lumière.

Si les valeurs de $\overline{M_w}$ sont d'une interprétation moins facile que celles de $\overline{M_n}$, leur utilisation pour l'établissement d'une loi de viscosité est cependant très avantageuse car les résultats obtenus dans ce cas sont beaucoup moins sensibles à l'hétérogénéité des fractions ([8]). De plus, la diffusion de la lumière permet, outre la mesure de $\overline{M_w}$ la détermination de certaines caractéristiques structurales (rayon de giration - 2ème coefficient de virïel) de la chaîne molé-

culaire en solution qui, si elles n'entrent pas dans le cadre de notre travail, n'en ont pas moins un grand intérêt.

APPAREILLAGE - MODE OPERATOIRE,

On sait que le polyéthylène n'est soluble dans aucun solvant à moins de 60° C pour les échantillons de haute pression, de 80 à 100° C pour ceux de basse pression ; il en résulte que tout appareil d'étude des propriétés de ce polymère en solution doit fonctionner à température élevée supérieure généralement d'une vingtaine de degrés à sa température critique de dissolution. A ces températures cependant le polyéthylène risque une dégradation thermique dont la prévention nécessite l'emploi d'un stabilisant antioxydant et d'une atmosphère inerte, d'où l'obligation d'assurer une bonne étanchéité à l'appareil : nous avons tenu compte de ces impératifs dans l'appareillage utilisé.

A. - FRACTIONNEMENT.

Nous décrirons ici, de même qu'au paragraphe B, des méthodes mises au point au Centre de Recherches de la Compagnie PECHINEY où nous avons effectué une grande partie de nos mesures. En fait, dans le cas du fractionnement, nous avons expérimenté une autre méthode identique dans ses grandes lignes mais diminuant très sensiblement le temps nécessaire à l'opération ainsi que les pertes de produit. Les résultats que nous en avons tiré sont extrêmement voisins et ne justifient pas une description supplémentaire.

Le fractionnement a été réalisé à température constante (135° C) par extraction fractionnée du polymère à partir d'un mélange solvant-précipitant de concentration variable.

La partie essentielle de l'appareil représenté sur la figure 2 est le vase à fractionnement, récipient cylindrique en Pyrex de 2 litres environ fermé par un bouchon rodé. Par ce bouchon passent un agitateur puissant, l'arrivée d'Argon sous une pression de 50 atmosphères et un tube de verre dont une extrémité est munie d'un filtre en verre fritté, l'autre communiquant avec un deuxième vase identique au premier dans lequel on peut faire le vide pour transvaser la solution. La constance de la température est assurée par des jaquettes chauffantes entourant les récipients, dans lesquelles bout de l'éthylcellosolve (T_{eb} = 135° C).

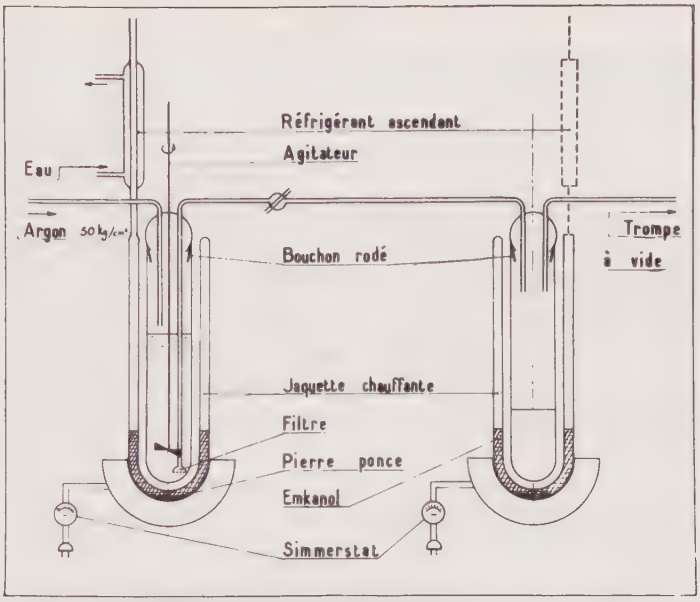


Figure 2 - Installation de fractionnement.

Mode opératoire.

On opère sur 8 g. de polymère mis en solution dans 800 g de mélange décaline - éthylcellosolve avec une concentration en décaline variable entre 0,4 et 1. On ajoute à l'ensemble 4 g. de phényl β naphtylamine jouant le role d'antioxydant.

Pour chaque concentration, le mélange est porté à 135° C pendant 2 heures, ce qui assure une bonne dissolution ; il est refroidi ensuite à 100° C environ où il reste également 2 heures ; dans ces conditions, les fractions insolubles à la concentration considérée reprécipitent. La solution est alors transvasée par filtration dans le Becher où la fraction séparée précipite.

Le contenu du Becher est filtré sur un Gooch taré qui est ensuite mis à sécher avec le polymère dans un dessicateur puis placé dans une étuve à 150° C sous Argon pendant 24 heures. La fraction est enfin pesée après refroidissement définitif.

L'addition de méthanol dans le Becher et le rinçage des différents récipients minimisent les pertes de produit toujours inférieures à 5 % et débarassent le précipité de l'antioxydant.

B - VISCOSIMETRIE.

1) En solution.

Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ ont été déduites des viscosités réduites η_r mesurées dans un viscosimètre capillaire à boules du type UBELLOHDE placé dans un thermostat à double enveloppe où bout de l'éthylcellosolve. Dans ce type d'appareil à écoulement libre, le gradient de vitesse est suffisamment petit pour qu'on puisse négliger la correction d'énergie cinétique.

Si t_o est le temps d'écoulement du solvant pur dans le viscosimètre, t celui de la solution de polymère de concentration c et η_{sp} la viscosité spécifique de l'échantillon, la viscosité réduite se définit par :

$$\eta_r = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t - t_o}{t_o} \cdot \frac{1}{c} \qquad (I,1)$$

et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ comme la limite de la quantité η_{sp}/c quand c tend vers zéro.

Les courbes $\log \eta_r = f(c)$ étant rectilignes jusqu'à c = 0,3 à 0 4 g / dl et l'expérience ayant montré que $[\eta]$ et η_r sont liées par la relation :

$$\log \eta_r = \log [\eta] + 0{,}164\ [\eta]c \qquad (I,2)$$

nous nous sommes contentés de mesurer η_r pour une seule concentration soit c = 0,18 g / dl et avons calculé $[\eta]$ à partir de (I, 2).

2) A l'état fondu.

On sait qu on détermine habituellement la viscosité d un polymère à l'état fondu par la mesure de son inverse : le grade. On définit ce paramètre comme le poids de produit extrudé en 10 minutes par une filière de 2 1 mm. de diamètre intérieur à une température de 190° C et sous une pression de 2,160 kg.

Nous avons mesuré les grades de nos échantillons dans un grademètre répondant aux normes précédentes.

C - DIFFUSION DE LA LUMIERE.

La limitation en température de l appareil à diffusion de la lumière de WIPPLER et SCHEIBLING (9) existant au laboratoire nous a amené à construire un appareil de diffusion à haute température basé sur le même principe optique mais disposant d un système thermostatique permettant son utilisation jusqu à 200° C et plus. Nous en

avons donné ailleurs une description très détaillée ([10]) aussi nous contenterons nous ici de résumer ses traits essentiels et de donner un aperçu du mode opératoire adopté.

1) Description de l'appareil.

La figure 3 donne une vue générale de l'appareil dont le châssis peut se ramener schématiquement à deux ensembles : la chambre thermostatée, caisse en matière isolante et les tubes conducteurs du faisceau lumineux, tubes métalliques qui renferment les différentes parties du système optique. L'un d'eux guide la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure jusqu'à la cellule de diffusion, située dans la chambre ; l'autre conduit la lumière diffusée par les solutions jusqu'à un photomultiplicateur d'électrons qui la transforme en énergie électrique. Ce tube est mobile autour de l'axe de l'appareil de façon à permettre de suivre les variations angulaires de l'intensité diffusée.

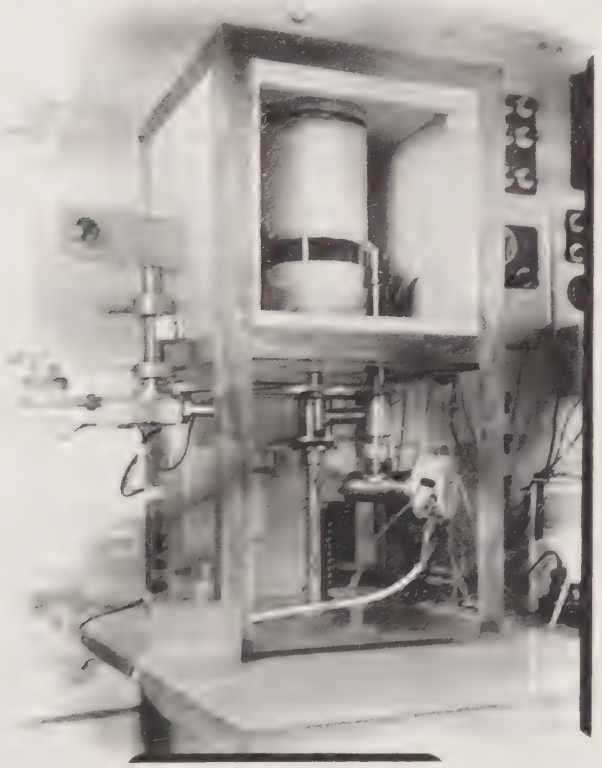


Figure 3 - Appareil à diffusion de la lumière à haute température.

Dans ce montage aucune lumière extérieure ne peut pénétrer dans l'appareil et l'isolement calorifique est par ailleurs suffisant pour soustraire à l'influence de la température les parties qui y sont sensibles (photomultiplicateur - écrans, etc...)

a) Système optique. - La lumière incidente traverse un certain nombre de lentilles et de fentes ayant pour but de former au centre de la cellule de mesure une image en vraie grandeur de la source lumineuse (arc du mercure) ; différents filtres placés sur le trajet du faisceau permettent d'obtenir une lumière rigoureusement monochromatique.

La cellule de diffusion, cylindrique, est immergée dans de l'huile de silicone pour minimiser les réflexions parasites et à sa sortie, le faisceau direct est absorbé par un verre noir dépoli.

Les conditions imposées au faisceau diffusé sont identiques à celles du faisceau incident : un ensemble de lentilles et de fentes forme donc finalement en vraie grandeur l'image de la source lumineuse sur la photocathode du multiplicateur (R. C. A. 1 P 28).

b) Système thermostatique (Fig. 4). - Son élément essentiel le thermostat est constitué par un cylindre d'Aluminium immergé jusqu'à mi-hauteur dans l'huile de silicone contenue dans un cylindre en Pyrex. On a creusé dans ce bloc une cavité axiale permettant l'introduction et le logement de la cellule ; après mise en place de celle-ci, la cavité est fermée par un couvercle conique percé de 3 orifices destinés à un thermomètre à contact, un thermomètre de mesure et une arrivée d'Argon. Une cavité cylindrique perpendiculaire à l'axe sert au passage du faisceau incident et une fenêtre en forme de secteur circulaire creusée dans le même plan horizontal laisse passer la lumière diffusée (A l'opposé et dans le plan de cette fenêtre la paroi du cylindre a été taillée à angle aigu pour piéger par réflexions multiples la lumière diffusée pouvant s'y réfléchir).

Le chauffage du bloc est assuré par une résistance chauffante soigneusement isolée (mica) et calorifugée (amiante), enroulée sur la surface latérale du cylindre.

La calorifugation du système thermostatique est renforcée par l'enroulement d'un épais cordage d'amiante sur la surface latérale du cylindre en Pyrex. Cependant, l'absence de ce cordage devant la fenêtre par laquelle passe le faisceau diffusé entraîne l'apparition d'un gradient de température dans la cellule que nous avons éliminé au moyen d'un chauffage secondaire. Celui-ci fourni par une plaquette chauffante située à la base du bloc d'Aluminium crée un courant de convection dans l'huile et son réglage judicieux permet d'annuler le gradient.

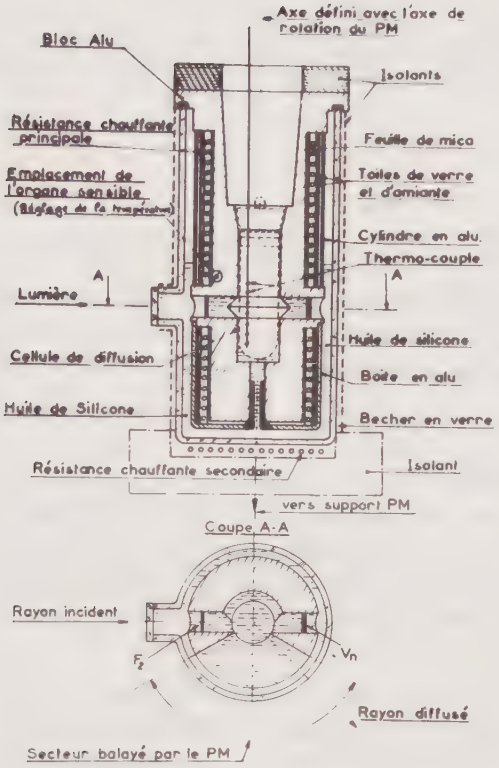


Figure 4 - Système thermostatique.

Les résistances chauffantes sont reliées à un interrupteur électronique commandé par un thermomètre à contact du type Vertex.

La constance de la température, mesurée par des thermomètres étalonnés est remarquable puisque nous avons vérifié qu entre 60 et 200° C, les fluctuations de température pendant 50 heures consécutives sont inférieures à 0,02° C.

c) Etalonnage - L encombrement géométrique du système relatif à la lumière diffusée ne permet de mesurer les intensités I diffusées par la solution que pour les angles θ (angle du faisceau incident et du faisceau diffusé) compris entre 30 et 142,5°.

Nous avons vérifié la symétrie de l'appareil au moyen d'une solution fluorescente de Rhodamine dans l'alcool méthylique en constatant que le produit I sin θ était constant quelque soit θ.

Nous avons constaté de même que la répartition angulaire de la lumière diffusée par du benzène étalon concordait à mieux de 1 % près avec les valeurs théoriques calculées d'après la relation :

$$\frac{I\theta}{I_{90}} = \frac{1}{\sin\theta}\left[1 + \frac{1-\rho}{1-\rho}\cos^2\theta\right] \qquad (I,3)$$

où ρ est le facteur de dépolarisation du benzène ($\rho = 0{,}43$).

Enfin, la détermination à température ordinaire des masses moléculaires d'échantillons de polystyrolène de masses déjà connues nous a permis de retrouver les mêmes valeurs avec une très bonne précision.

2 - Mode opératoire.

On prépare habituellement 200 cm3 d'une solution mère de concentration c en atmosphère inerte dans une étuve à 150° C. Il est indispensable alors de dépoussiérer la solution obtenue ainsi que le solvant pur puisque les poussières ont une influence considérable sur l'intensité diffusée aux petis angles.

Pour ce faire, nous avons utilisé soit une centrifugeuse chauffante ESCHER - WYSS où la solution, placée dans des godets en inox est centrifugée à 150° C pendant 1 heure à 18.000 tours/minute, soit un dispositif de filtration sur filtres Millipore ($\varnothing$ = 0,30 et 0,45 μ) sous 150 g d'azote.

Le transvasement de la solution se fait au moyen de pipettes chauffantes. Après dépoussiérage, on remplit à moitié (20 cm3) les cellules de diffusion de proportions variables de solution mère et de solvant, de façon à disposer de concentrations comprises entre c/5 et c.

Ainsi préparées, les cellules sont placées dans une étuve à 150° C en attendant d'être introduites dans l'appareil à diffusion où elles séjournent 15 minutes environ avant la mesure afin d'assurer leur mise en équilibre thermique.

ETUDE DES FRACTIONS,

A - FRACTIONNEMENT.

Le procédé d'extraction fractionnée présente sur la précipitation fractionnée l'avantage d'entraîner d'abord les petites masses. On sait en effet que dans la précipitation, les grosses masses qui

s'éliminent les premières entraînent toujours une quantité plus ou moins importante de petites masses, d'où la perturbation des courbes de distribution. De même, l'extraction fractionnée diminue la possibilité de précipitation des fractions sous forme semi-cristalline, possibilité également diminuée par l'emploi d'une température voisine de la température de fusion du polymère.

Nous avons généralement fractionné chaque échantillon en 10 à 12 fractions soit par un fractionnement simple où l'on fait croître pour chaque fraction la concentration en décaline du mélange solvant-précipitant, soit par un fractionnement en triangle dans lequel on fait une première séparation en 3 ou 4 fractions qui sont refractionnées ensuite chacune une ou deux fois suivant leur importance.

Le poids de chaque fraction permet de calculer son pourcentage en poids w_i, corrigé pour tenir compte des pertes de produit. On en déduit alors le pourcentage cumulé W dont les variations avec $\overline{M_w}$ donnent la courbe de distribution intégrale des masses.

Nous avons déterminé les courbes de distribution par la méthode cumulative simple qui néglige le chevauchement des fractions, W étant défini par :

$$W = w_j + \sum_{i=1}^{i=j-1} w_i \qquad (I,4)$$

et par la méthode de SCHULTZ et DINGLINGER ([11]) où :

$$W = \frac{w_j}{2} + \sum_{i=1}^{i=j-1} w_i \qquad (I,5)$$

Des courbes intégrales, on passe aisément aux courbes de distribution différentielle définies par :

$$\frac{dW}{d\overline{M_w}} = f(\overline{M_w}) \quad \text{et} \quad \frac{dW}{d[\eta]} = f'([\eta])$$

Enfin l'application de la méthode de MUSSA ([12]) aux courbes intégrales tracées en fonction de $[\eta]$, $\overline{M_w}$ et $1/\overline{M_w}$ (figure 5) nous a permis de calculer par intégration graphique les valeurs de la viscosité intrinsèque et des masses $\overline{M_w}$ et $\overline{M_n}$ des échantillons bruts. Nous avons ainsi pu vérifier l'efficacité du fractionnement et déterminer d'autre part le rapport $\overline{M_w} / \overline{M_n}$.

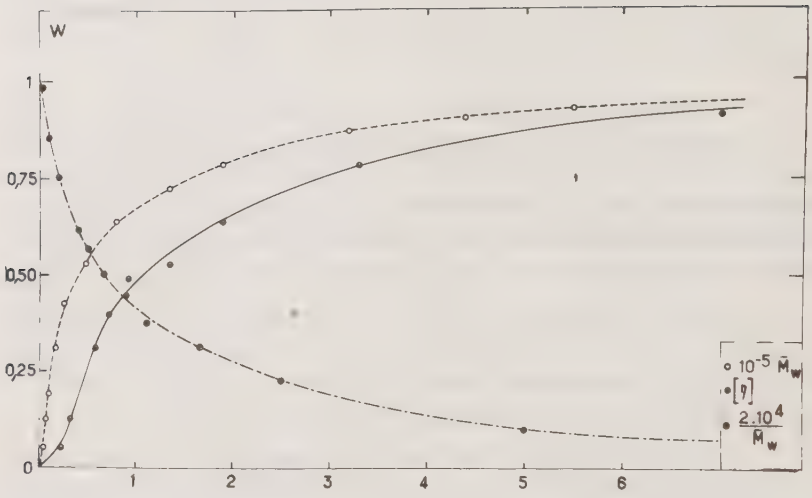


Figure 5 - Courbes intégrales de distribution de $[\eta]$, $\overline{M_w}$ et $1 / \overline{M_w}$

3 MESURE DES MASSES MOLECULAIRES EN POIDS.

On détermine généralement $\overline{M_w}$ en extrapolant à angle et concentration nuls l'intensité I diffusée par la solution selon la méthode préconisée par ZIMM ([13]) qui consiste à porter pour chaque concentration c et chaque angle θ les variations de $h\frac{c}{I}$ en fonction de $\sin^2\frac{\theta}{2} + kc$ (h et k étant des constantes). La double extrapolation à c = o et θ = o des points ainsi obtenus permet de déterminer la quantité $\frac{c}{I}$ comme le montre la figure 6.

Les diagrammes de ZIMM ne sont cependant valables pour cette extrapolation que si les différents points sont correctement alignés ce qui n'est pas toujours le cas, aussi avons nous étudié l'

1) Influence de divers paramètres sur les intensités diffusées.

a) La température. L étude de la lumière diffusée par une solution de Ziegler 140 dans la décaline dégazée et placée en tube scellé entre 95° C et 175° C nous a montré que la pente à l'origine (θ = o) de la tangente aux courbes $\frac{1}{I} = f(\sin^2\frac{\theta}{2})$ varie considérablement (de 1 à 3)

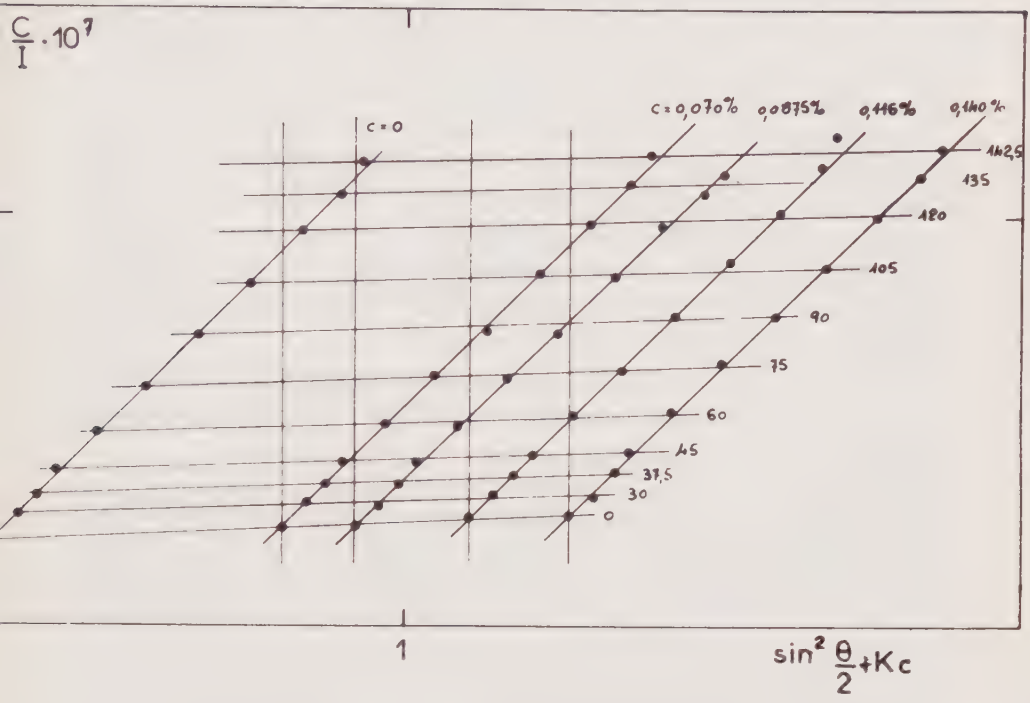


Figure 6 - Diagramme de Zimm. Fraction Ziegler 130 $\overline{M_w} = 170.000$

entre 105° C et 140° C ; elle semble se stabiliser au-delà de 160° C. Bien que l'amélioration de la qualité du solvant quand la température augmente puisse expliquer une augmentation du rayon de giration, le phénomène paraît très gros et d'autres expériences nous suggèrent l'existence d'une structure dans la solution aux températures les plus basses.

Il apparaît donc qu'une certaine prudence est nécessaire dans le choix d'une température minima de travail ; comme une température trop élevée risque par ailleurs d'accélérer la dégradation du polymère, nous avons adopté pour toutes nos mesures la température de 140° C.

b) Choix d'un solvant. - Pour travailler à température élevée, nous avions besoin d'un solvant dont le point d'ébullition soit supérieur à 150° C, et nous avons envisagé successivement l'α-chloronaphtalène, la tétraline et la décaline.

L'α-chloronaphtalène présente plusieurs inconvénients : il est légèrement fluorescent, et cette fluorescence, inhibée par le polymère,

dépend de la concentration de ce dernier, ce qui rend toutes les corrections incertaines ; de plus il a une diffusion propre élevée ; enfin, comme le signale TREMENTOZZI ([14]) il favorise la formation d'associations quand les masses sont élevées.

La tétraline, du fait qu'elle est incomplètement saturée en hydrogène présente l'inconvénient de s'oxyder et de jaunir cependant c'est un bon solvant avec lequel nous n'avons jamais eu les difficultés de mise en solution quelquefois rencontrées avec la décaline. Toutefois nous lui avons préféré ce dernier solvant car il est d'un emploi commode et avait été utilisé pour les mesures de viscosités.

Nous devons signaler cependant que CHIANG ([15]) considère ce solvant comme inutilisable, vu la faible valeur de l'incrément d'indice.

c) Antioxydants — La phenyl β naphtylamine se révèle assez nettement fluorescente ce qui rend son emploi contre indiqué avec des solutions de polymères qui sont des inhibiteurs de fluorescence ; nous avons éliminé cette difficulté en plaçant un filtre monochromatique sur le trajet du faisceau diffusé.

2. *Calcul de la masse moléculaire.*

Pour un appareil conventionnel à température ordinaire l'emploi du benzène comme liquide étalon permet de calculer M_w à partir de la relation :

$$\frac{1}{M_w} = \frac{2\pi^2}{\lambda_o^4 N_A R_B} \cdot n^2_B \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot I_B \left(\frac{c}{I}\right)_o \qquad (I,6)$$

où λ_o est la longueur d'onde de la lumière incidente (λ_o = 5461 Å) R_B le rapport de RAYLEIGH du benzène (16 0.10^{-6} pour λ_o) N_A le nombre d'AVOGADRO dn/dc l'incrément d'indice I_B l'intensité diffusée par le benzène à 90° d'angle et 25° C et n_B l'indice du benzène.

L'emploi du benzène étant proscrit à 140° C, nous avons résolu le problème de la détermination des intensités en valeur absolue à haute température par l'emploi d'un étalon intermédiaire de référence forme d'un cylindre de verre (SOFICA) qu'une monture métallique permet d'adapter au thermostat à la place de la cellule. Nous avons vérifié que l'intensité diffusée par ce cylindre était identique à 3 % près entre 25° C et 150° C ; il en résulte que sa constante de Rayleigh

est pratiquement indépendante de la température et qu'on peut donc appliquer directement l'équation (I,6) au calcul de $\overline{M_w}$.

Détermination de l'incrément d'indice.

Tous les paramètres figurant dans (I,6) sont connus ou mesurables sauf le rapport dn/dc caractéristique du système polymère-solvant.

Dans le cas de la tétraline, nous avons pris les valeurs de dn/dc dans la littérature et particulièrement dans TREMENTOZZI ([14]) (dn/dc = 0,100 à 105° C) et DUCH et KUCHLER ([16]) (dn/dc = 0,100 à 120° C). Il n'existe pas de données pour 140° C mais, considérant que l'influence du coefficient de température est très faible, nous avons adopté pour ce solvant dn/dc = 0,100 à 140° C.

Pour la décaline, faute d'un réfractomètre permettant de mesurer directement l'incrément d'indice à 140° C et devant l'absence complète de données dans la littérature, nous l'avons mesuré indirectement par comparaison avec la tétraline. Si l'on détermine en effet $\overline{M_w}$ pour un échantillon dans la tétraline, la mesure de l'intensité diffusée par ce même échantillon dans la décaline permet de calculer dn/dc dans la décaline à partir de (I,6) si l'on admet que le polymère ne donne ni agrégats ni associations dans l'un ou l'autre de ces solvants. On trouve ainsi dn/dc = 0 096 pour un produit de masse 140.000 et dn/dc = 0,103 pour un échantillon de masse 520.000.

Nous avons donc finalement adopté pour ce solvant la même valeur que pour la tétraline, à savoir dn/dc = 0,100.

DISCUSSION DES RESULTATS.

A - RELATION ENTRE LA VISCOSITE INTRINSEQUE ET LA MASSE MOLECULAIRE EN POIDS.

Nous avons rassemblé dans le tableau I les valeurs de $[\eta]$ et $\overline{M_w}$ d'un certain nombre de nos échantillons bruts ou fractionnés en solution dans la décaline. Pour couvrir une gamme étendue de viscosités nous avons dû utiliser des fractions de produits différents : la seule raison en était la quantité insuffisante de certaines fractions.

Le graphique obtenu (fig.7) en portant les variations de log $[\eta]$ en fonction de log $\overline{M_w}$ montre que les différents points s'alignent de façon très satisfaisante sur une droite d'équation

$$\log [\eta] = - 3,28 + 0,72 \log \overline{M_w}$$

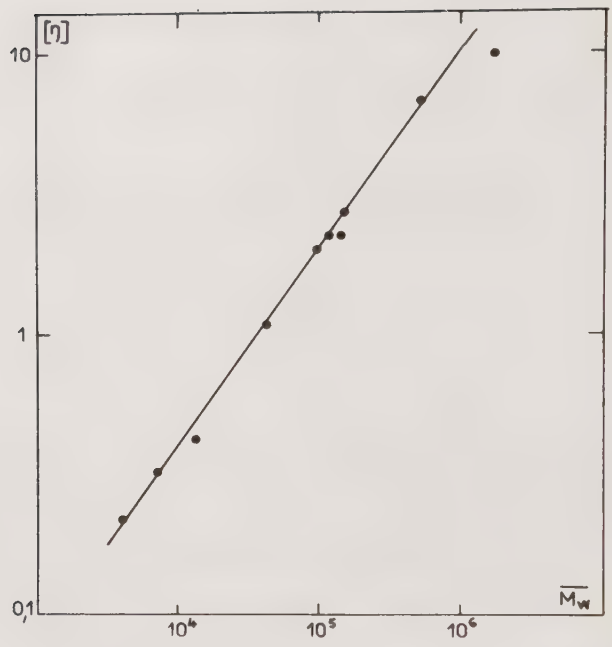


Figure 7 - Variations de la viscosité avec la masse moléculaire.

d'où la relation générale :

$$[\eta]_{\text{décal. } 135^\circ C} = 5{,}2.10^{-4} \overline{M_w}^{0{,}72} \qquad (I, 8)$$

Il faut signaler cependant que les 2 dernières fractions de très forte masse du Ziegler 130 s'écartent de cette droite et que le Plastylène ne vérifie qu'approximativement l'équation (I, 8) : le diagramme de ZIMM qui le caractérise est en effet légèrement courbé et l'extrapolation moins bonne.

			$[\eta]$ dl/g	$\overline{M_w}$
Echantillons bruts	Plastylène	4 F	1,23	60.000
	Ziegler	51	2,09	96.000
	Marlex	50	2,10	100.000
	Ziegler	49	2,23	125.000
	Ziegler	M50	2,25	120.000
	Ziegler	HP183	3,15	189.000
Fractions	Ziegler 51	F 1	0,22	4.000
		F 2	0,32	7.100
	Ziegler 49	F 3	0,42	13.300
		F 6	1,15	42.500
		F 8	2,7	151.000
		F 10	6,8	520.000
	Ziegler 130	F 8	10,0	1.700.000
		F 10	12,0	2.500.000

Tableau I

De même, parmi les échantillons que nous avons étudié, certains ont donné des résultats aberrants ; il semble qu'il s'agissait d'échantillons mal fractionnés ou dans lesquels se trouvaient des agrégats non éliminés par la centrifugation.

L'équation (I, 8) concorde de façon très correcte avec les diverses équations proposées pour le même solvant, elle est en particulier très voisine de celle de CHIANG [15] :

$$[\eta]_{\text{décal. } 135^\circ C} = 6{,}2.10^{-4} \overline{M_w}^{0{,}70} \qquad (I, 9)$$

que cet auteur propose pour des produits fractionnés, les échantillons bruts suivant d'après lui une loi légèrement différente :

$$[\eta]_{\text{décal. } 135^\circ C} = 6{,}8.10^{-4} \overline{M_w}^{0{,}67} \qquad (I, 10)$$

qui semble inutile sur le vu de nos résultats.

B - EFFICACITE DU FRACTIONNEMENT.

Détermination de $\overline{M_n}$ et $\overline{M_w}/\overline{M_n}$

Nous avons vérifié par diffusion de la lumière que le fractionnement en triangle conduisait à des fractions nettement plus homogènes que le fractionnement simple : dans ce dernier cas en effet, certaines fractions de faible masse ont montré une forte disymétrie dans la lumière diffusée à $\theta = 45$ et $135°$, révélant par là une forte hétérogénéité.

On a donné à titre indicatif dans le tableau II les résultats du fractionnement du polymère Ziegler 51 dont les courbes de distribution sont données à la figure 5. La viscosité du produit brut est $[\eta] = 2{,}09$ dl/g. Or, c'est exactement la valeur à laquelle on aboutit en calculant la quantité $\Sigma w_i [\eta]_i$.

De même la détermination de l'aire de la courbe $W = f([\eta])$ de la figure 5 fournit la valeur $[\eta] = 2{,}07$ si l'on adopte la distribution cumulative de SCHULTZ alors que la distribution cumulative simple conduit à une valeur nettement trop faible $[\eta] = 1{,}6$.

Il apparaît donc que le fractionnement effectué est correct et ceci d'autant plus qu'on retrouve à partir de l'aire de la courbe $W = f(\overline{M_w})$ une valeur de $\overline{M_w} = 104.000$ voisine de celle obtenue par diffusion de la lumière ($\overline{M_w} = 96.000$).

Fraction	Poids g.	w_i corrigé %	$[\eta]_i$ dl/g
1	0,8035	10,1	0,23
2	0,3640	4,6	0,32
3	0,7645	9,6	0,53
4	1,0220	12,9	0,58
5	0,3800	4,8	0,72
6	0,3915	4,9	0,90
7	0,3010	3,8	0,92
8	0,3075	3,85	1,35
9	1,4630	18,4	1,90
10	0,9035	11,35	3,30
11	1,1750	14,8	7
12	0,0735	0,9	
pertes	0,051		

Tableau II

La détermination de $\overline{M_n}$ égale à l'aire de la courbe $W = f(1/\overline{M_w})$ conduit à une valeur $\overline{M_n} = 26.000$.

En procédant de la même façon, nous avons déterminé les valeurs de $\overline{M_n}$ et du rapport $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ pour quelques échantillons (Tableau III).

	$\overline{M_w}$	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}/\overline{M_n}$	g	$\overline{M_n}$ d'après (I,11)
Plastylène 4 F	60.000	13.000	4,5	10	18.200
Ziegler M 50	120.000	39.000	3,0	0,64	36.000
Ziegler 51	96.000	26.000	3,7	1,1	32.300
Ziegler HP183	189.000	53.000	3,4	0,14	46.000
Marlex 50	100.000		2,8	0,90	34.000

$\overline{M_w}$ est déterminée par diffusion de la lumière.

Tableau III

Nous avons également calculé $\overline{M_n}$ à partir du grade g en utilisant l'équation proposée par SPERATI et ses collaborateurs ([17]) :

$$\text{Ln } g = 5,09 - 1,53.10^{-4}\,\overline{M_n} \qquad (I,11)$$

Il est intéressant de constater que les valeurs de $\overline{M_n}$ ainsi calculées concordent très bien en général avec celles calculées à partir du fractionnement (tableau III).

Il semble nettement d'après nos résultats qu'il n'existe pas de différences significatives dans l'hétérogénéité de distribution des divers échantillons de polyéthylène de haute et basse pression, fortement différents pourtant par nombre d'autres caractéristiques.

Paragraphe 2 - RAMIFICATIONS ET INSATURATIONS.

Les irrégularités de la chaîne du polyéthylène sont essentiellement des groupes méthyles qui jouent le rôle d'inhibiteurs de cristallisation et ont de ce fait une importance prépondérante sur la structure des échantillons, d'où la nécessité de leur détermination quantitative. On trouve également des doubles liaisons qui affectent plutôt

les caractères chimiques du polymère (vieillissement, réactivité chimique) ; enfin, certaines conditions de dégradation favorisent l'apparition de groupes carbonyle ou hydroxyle. Notre but étant surtout de déterminer la teneur en CH_3 de nos échantillons, nous avons eu recours à la spectographie IR dont nous nous sommes servis en outre pour avoir un aperçu sur les autres irrégularités de la chaîne. Nous signalerons cependant qu'une méthode récente ([18]), basée sur l'analyse au spectographe de masse des hydrocarbones obtenus par irradiation des échantillons conduit aux mêmes résultats.

A - SPECTRE INFRA-ROUGE DU POLYETHYLENE.

1. Préparation des échantillons - Appareillage.

Les films ont été préparés comme nous l'avons dit, de façon à présenter une épaisseur aussi constante que possible (0,010 cm). La détermination de cette épaisseur e, faite au Palmer, ne permet pas d'escompter une très grande précision, ce qui n'est pas impératif en général puisque la méthode que nous avons employée pour calculer la teneur en CH_3 élimine précisément l'influence de e.

Après moulage, les films ont été refroidis brutalement par trempe dans l'eau froide (15° C). Les spectres ont été réalisés au moyen d'un spectographe PERKIN-ELMER, modèle 21, à double faisceau. Le domaine de longueurs d'onde examiné s'étendait de 2 à 15 μ, les prismes utilisés étaient en NaCl et le temps mis pour prendre le spectre dans son ensemble était de 20 minutes.

La nécessité de prendre les spectres du polymère à l'état fondu nous a conduit à utiliser un four porté par des résistances chauffantes à 150° C ; 2 pastilles de NaCl entre lesquelles se trouvait le film jouaient le rôle de fenêtres de ce four. On a ainsi examiné le spectre de chaque échantillon à l'état solide (25° C) et à l'état fondu.

2. Analyse des spectres - Détermination des insaturations.

Nous avons représenté sur la figure 8 les spectres ainsi obtenus pour les échantillons P et M. Les bandes les plus intéressantes en sont :

- Dans la région de $\lambda = 3\ \mu$ et pour $7 < \lambda < 7{,}5\ \mu$ 2 pics caractéristiques du groupe CH_3 et des groupes associés que nous étudierons en détails ci-dessous.:

- Pour $\lambda = 6{,}09 - 10{,}1$ et $11\ \mu$, des bandes spécifiques des groupes vinyliques terminaux $R - CH = CH_2$ ([19]).

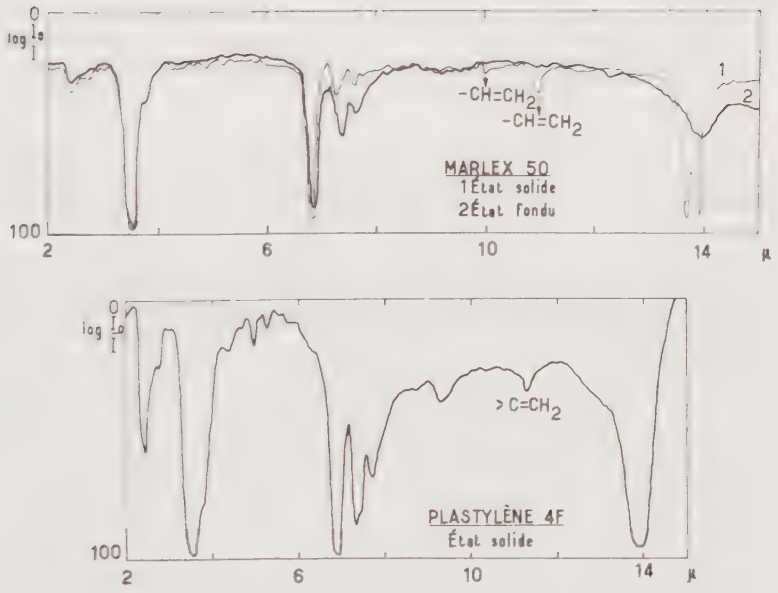


Figure 8 - Spectres Infra-Rouges du Marlex 50 et du Plastylène 4 F

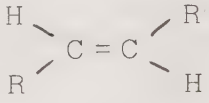
- Pour $\lambda = 11,25\ \mu$, un pic caractéristique [19] du groupe vinylidène

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup C = CH_2$$

- Dans la région de 13,5 à 14 μ un doublet de forte intensité qui n apparaît que sur les spectres à l'état solide. Sur le film fondu en effet, la 1ère bande (13,7 μ) disparaît : elle est spécifique de la fraction cristalline alors que la 2ème ($\lambda = 13,92\ \mu$) est due en partie à l influence des cristallites, en partie à celle de la fraction amorphe [20].

- Enfin, à 7,7 μ, un pic caractérisant l'état amorphe ([21]). Il est bon d'ajouter à cette énumération 2 bandes non visibles sur les spectres présentés :

- A 10,37 μ, la bande caractérisant ([19]) le groupe vinylique substitué



(trans) que nous n'avons pu déceler avec certitude sur aucun de nos spectres.

- A 5,82 μ, le pic caractéristique ([22]) du groupe C = O qui apparaît sur certains échantillons de Ziegler après chauffage prolongé à 150° C.

L'évaluation du nombre total de doubles liaisons qui proviennent d'une dépolymérisation thermique due à une réaction en chaîne amorcée par les radicaux libres durant la polymérisation ([23]), nécessite la détermination quantitative des 3 types d'insaturations mentionnées ci-dessus.

En fait, l'absence dans nos spectres des groupes vinyliques substitués trans dont le nombre est toujours très faible ([19, 22])ramène cette mesure aux seuls groupes vinyle et vinylidène.

La comparaison des spectres de P et M (fig. 8) montre que si pour le Marlex toutes les doubles liaisons apparaissent sous forme de groupes vinyliques terminaux R - CH = CH_2 pour le Plastylène au contraire, la quasi totalité se présente sous forme de groupes vinylidènes. Les différents échantillons de Ziegler montrent des proportions variables entre ces 2 extrêmes.

L'intensité relativement faible des bandes caractérisant l'insaturation entraîne une certaine imprécision sur la détermination quantitative des doubles liaisons. Nous l'avons cependant effectuée en mesurant le coefficient d'extinction de ces bandes par la méthode de CROSS, RICHARDS et WILLIS ([22]).

On trouve ainsi pour 100 atomes de Carbone un nombre de doubles liaisons égal à 0,03 dans le cas du Plastylène, compris entre 0,04 et 0,07 pour les divers Ziegler et voisin de 0,12 pour le Marlex (Tableau IV).

B - ORIGINE ET NATURE DES RAMIFICATIONS

Les groupes méthyle sont situés à l'extrémité de la chaîne principale du polyéthylène ou à celle des chaînes latérales alkyl (ramifications) qui se branchent sur elle durant la polymérisation. On admet [24] qu'il existe deux types de ramifications

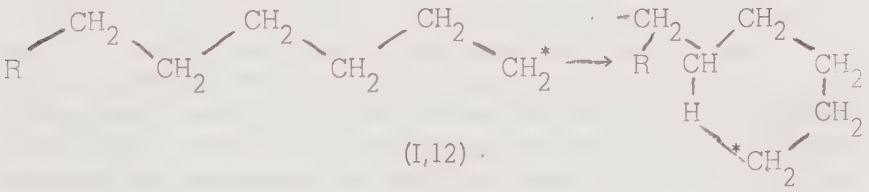
a) Les ramifications longues, de taille moyenne comparable à celle de la chaîne principale et dont le nombre n'excède pas l'unité pour une molécule.

b) Les ramifications courtes comprenant un très petit nombre d'atomes de Carbone et dont la proportion peut atteindre jusqu'à 10 % des atomes de Carbone de la chaîne principale.

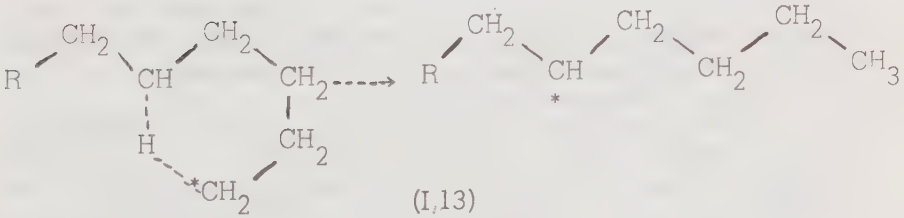
Les premières, dues d'après FLORY [25] à un mécanisme de transfert intermoléculaire, affectent particulièrement la distribution des masses moléculaires, d'autant plus étalée qu'elles sont plus nombreuses, et gouvernent nombre de propriétés viscoélastiques du polymère à l'état fondu, alors que leur influence est pratiquement négligeable sur les propriétés du polymère solide [24].

Ramifications courtes.

La théorie la plus simple et la plus élégante de la formation de ces ramifications est due à ROEDEL [24] qui y voit une réaction de transfert d'hydrogène intramoléculaire passant par un stade transitoire penta ou hexacyclique et conduisant à un radical libre secondaire d'après le schéma :



(I,12)



(I,13)

L'addition d'une molécule d'éthylène au radical libre secondaire le transforme en un radical libre primaire mais il est probable également qu'il se forme un radical libre tertiaire par addition de 2 molécules d'éthylène sur le radical secondaire et répétition du mécanisme précédent sur le même atome de Carbone.

La propagation de la réaction se poursuit dans tous les cas avec des interruptions dues au mécanisme de transfert intramoléculaire dont la fréquence dépend de la température et de la concentration en éthylène.

Les réactions (I,12) et (I,13) impliquent la formation préférentielle de chaînes en C_4 ou C_5, peut-être en C_3 ou C_6 mais jamais de groupes méthyle ou éthyle dont l'existence avait été supposée par un certain nombre de chercheurs (23) (26).

La méthode d'analyse au spectographe de masse a montré au contraire que la majeure partie des ramifications étaient des groupes éthyle et butyle : il semble donc que le problème de la nature de ces chaînes soit encore mal éclairci.

C - DETERMINATION DU TAUX DE RAMIFICATION.

On définit cette quantité comme le rapport du nombre total de groupes CH_3 à celui des groupes CH_2 et on l'exprime en général en pourcentage CH_3 / 100 CH_2. Ceci implique de ne faire aucune différence entre les CH_3 des ramifications et ceux qui terminent les chaînes principales et de supposer qu'ils jouent le même rôle dans la cristallisation.

1. Méthode de calcul.

Nous avons déterminé ce taux par une des méthodes les plus récentes et les plus usuelles : celle de SLOWINSKI, WALTER et MILLER (27) que nous décrirons ci-dessous. A titre de vérification nous avons aussi appliqué dans quelques cas la méthode de BRYANT et VOTER (19) qui donne des résultats parfaitement comparables.

Nous avons utilisé les spectres à l'état fondu de façon à éliminer l'influence d'interactions cristallines sur l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques du groupe méthyle.

Celles-ci apparaissent dans le spectre du polyéthylène (fig. 8) en deux endroits distincts : une région de flexion ($\lambda \simeq 3\ \mu$) et une région de déformation ($7 < \lambda < 7{,}5\ \mu$). C'est cette dernière qui est la plus employée car elle permet d'une part une meilleure résolution du spectographe et d'autre part l'intensité de la bande CH_3 y est relativement plus grande par rapport aux bandes adjacentes.

Dans ce domaine, on observe 3 pics d'importance variable avec les échantillons :

- A 7,25 μ (K = 1378 cm^{-1}), un pic associé à une déformation dégénérée du groupe CH_3.

- A 7,31 μ (K = 1370 cm^{-1}) et 7,39 μ (K = 1353 cm^{-1}) 2 pics associés à la déformation des groupes méthylène.

La proximité de ces 2 bandes risquant de fausser la mesure du nombre total de CH_3 dans l'échantillon, il est nécessaire de procéder à une résolution graphique très soigneuse du spectre, ce que nous avons fait en l'étalant dans la région considérée (fig. 9). On peut alors mesurer ce nombre en déterminant la densité optique D de la bande 1378 cm^{-1}.

Si d est la densité de l'échantillon, e son épaisseur, C_1 et C_2 le nombre total de groupes CH_3 et de groupes CH_2 et K_1^1 et K_2^1 les coefficients d'extinction à 1378 cm^{-1} des bandes 1378 et 1370, on a en effet :

$$\log \left(\frac{I_o}{I_1}\right)_1 = D_1 = K_1^1 \; C_1 d e + K_2^1 \; C_2 d e \qquad (I,14)$$

On peut éliminer cependant l'influence de e si l'on utilise le rapport des densités optiques des bandes 1378 (D_1) et 1370 (D_2) : si K_2^2 est le coefficient d'extinction de la bande 1370 cm^{-1} à 1370 cm^{-1}, on a $D_2 = K_2^2 C_2 d e$ et il en résulte que :

$$R_{12} = \frac{D_1}{D_2} = \frac{K_1^1}{K_2^2} \cdot \frac{C_1}{C_2} + \frac{K_2^1}{K_2^2} \qquad (I,15)$$

La relation (I,15) qui postule la validité de la loi de LAMBERT-BEER a été vérifiée expérimentalement [27] en déterminant R_{12} et C_1/C_2 pour trois n-paraffines en C_{28}, C_{36} et C_{58} dont l'une au moins ($C_{58} H_{118}$) avait un taux de ramification comparable à celui des polyéthylènes. On a trouvé ainsi que pour ces paraffines :

$$R_{12} = 0,118 \; \frac{CH_3}{100 \; CH_2} + 0,16 \qquad (I,16)$$

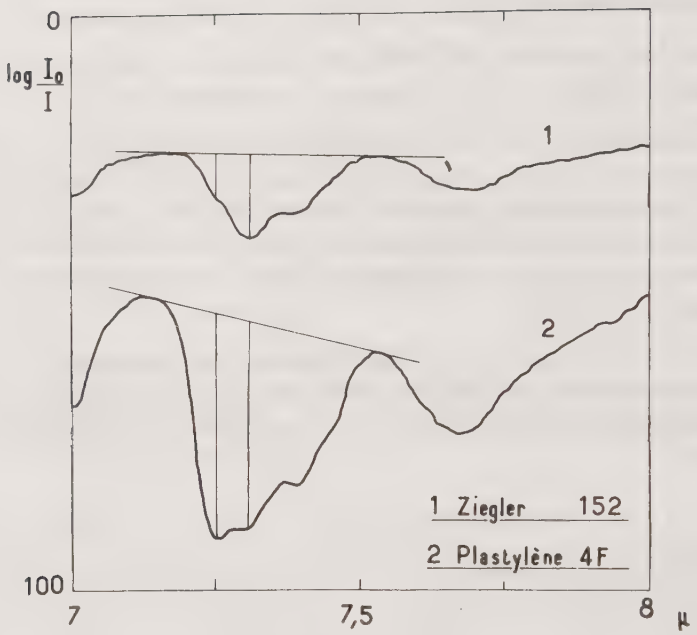


Figure 9 - Etalement du spectre dans la région 7 - 8 μ

Les spectres IR des n-paraffines ont été faits à l'état fondu (100° C) pour éviter l'influence de leur polymorphisme à l'état cristallin et les variations d'orientation de leurs cristallites. La courbe de calibration étant obtenue à partir de corps à l'état fondu, il était donc nécessaire pour que la comparaison ait un sens d'étudier les films de polyéthylène dans les mêmes conditions.

2. Résultats.

Le rapport des densités optiques des bandes 1378 cm^{-1} et 1370 cm^{-1} déterminable directement sur les spectres fournit la valeur R_{12} dont on déduit immédiatement CH_3 / 100 CH_2 par la relation (I, 16). Les valeurs ainsi obtenues pour nos différents échantillons sont rassemblées dans le tableau IV.

Echantillon	$CH_3/100\ CH_2$	$\overline{M_w}$	Doubles liaisons/$100CH_2$
Alathon	5,0	50.000	
Plastylène	4,2	60.000	0,03
Ziegler M 50	1,1	120.000	0,07
« 140	0,70	250,000	0,05
« 146	0,80	150.000	
« 149	2,2	43.500	
« 152	1,35	120.000	0,05
« 169	1,0	180.000	
« HP 183	0,90	189.000	0,06
Marlex 50	0,35	100.000	0,12

Tableau IV.

On constate, comme il fallait s'y attendre que les polyéthylènes de haute pression sont 2 à 7 fois plus ramifiés que les échantillons de ZIEGLER et au moins 10 fois plus que le Marlex.

La valeur trouvée pour ce dernier est supérieure à celle donnée par d'autres auteurs ([28]) qui admettent en général un taux inférieur à 0,25, ce qui permet, compte tenu du pourcentage à peu près équivalent de doubles liaisons, essentiellement formées de groupes vinyliques, termihaux, de supposer que dans ce type de polyéthylène les chaînes sont terminées à une extrémité par un groupe $-CH_3$, à l'autre par $-CH = CH_2$.

D'après nos résultats, vérifiés par ailleurs au moyen de la méthode de BRYANT et VOTER ([19]) qui tient compte de l'épaisseur du film, le rapport du nombre de groupes vinyliques au nombre de CH_3 est égal à 1/3. Si on admet l'hypothèse précédente, on est amené à considérer qu'une molécule de Marlex terminée par un groupe CH_3 et un groupe $-CH = CH_2$ comprend 2,5 ramifications latérales terminées par un CH_3 ; de plus la quantité de groupes vinyles permet d'estimer la longueur moyenne de la chaîne moléculaire à 835 groupes CH_2 donc de calculer $\overline{M_n}$ = 11700. Cette valeur est trois fois plus faible environ que celle calculée à partir du grade (Tableau III) : il semble qu'en l occurrence aucune des deux méthodes employées ne soit d'une grande précision et comme nous n'avons pas fractionné le Marlex, nous n'avons pu calculer $\overline{M_n}$ par la méthode de MUSSA, ce qui aurait

peut-être tranché la question. De toutes façons il ressort de cette interprétation que le Marlex n'est pas complètement dépourvu de ramifications latérales. S'il en était ainsi, on serait obligé d'admettre qu'une molécule sur deux seulement est terminée d'un côté par CH_3, de l'autre par $-CH = CH_2$, l'autre molécule étant terminée par deux groupes CH_3 ; dans ces conditions, on aboutirait à des valeurs de $\overline{M_n}$ encore plus faibles donc à une valeur de $\overline{M_w} / \overline{M_n}$ voisine de 20, assez peu probable car très supérieure à celle qui a pu être mesurée sur d'autres échantillons.

Influence de la masse moléculaire.

Il est évidemment impossible, vu la nature différente des échantillons de relier par une seule loi les taux de ramification aux masses moléculaires. Par contre, à l'intérieur d'une même famille de produits (Ziegler), on constate que le taux de ramification décroît quand $\overline{M_w}$ augmente (fig. 10). Ce résultat ne peut surprendre puisque nous avons englobé jusqu'ici dans la quantité $CH_3 / 100\ CH_2$ les groupes terminaux de la chaîne principale. On peut calculer ceux-ci si l'on connaît $\overline{M_n}$ et si l'on suppose que la chaîne moléculaire est toujours terminée par des groupes CH_3, ce qui semble être presque toujours le cas. En adoptant les valeurs de $\overline{M_n}$ du tableau III (2ème colonne), nous avons calculé ces valeurs qui sont portées dans le tableau V ; on en déduit immédiatement le nombre de points de branchement correspondant à une chaîne latérale pour 100 atomes de Carbone de la chaîne principale. Il est évident que l'influence des groupes terminaux se fait sentir d'autant plus que la chaîne est plus courte comme le montrent les valeurs relatives aux trois fractions du Ziegler 140 pour lesquelles nous avons calculé $\overline{M_n}$ en supposant à priori un rapport $\overline{M_w} / \overline{M_n} = 2$.

Il en résulte que pour la majorité des échantillons bruts dont la masse moléculaire $\overline{M_w} > 80$ à 100.000 les fins de chaîne sont en proportion négligeable par rapport aux ramifications latérales. Par contre, pour des échantillons de masse plus faible et surtout pour les fractions de très bas poids moléculaire ($\overline{M_w} < 10.000$), il faut tenir compte des groupes terminaux dont le nombre peut dépasser celui des ramifications latérales.

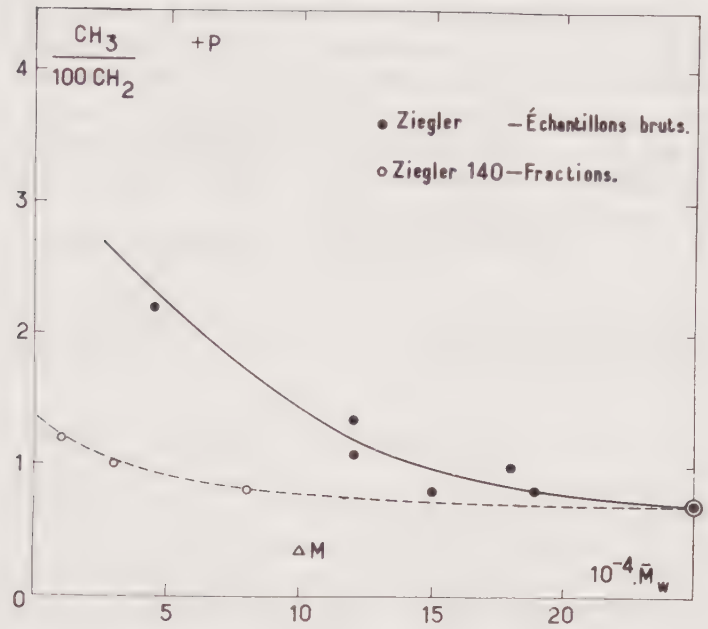


Figure 10 - Variation du taux de ramification avec la masse moléculaire - P, Plastylène ; M, Marlex.

	CH_3 total/ 100 CH_2	CH_3 terminal/ 100 CH_2	Chaînes latérales/ 100 CH_2
Plastylène	4,2	0,2	4,0
Ziegler 149	2,2	0,3	1,9
Ziegler M 50	1,1	0,07	1,03
Ziegler HP 183	0,9	0,05	0,85
Ziegler 140	0,7	0,04	0,66
Fraction Ziegler 140 $\overline{M_w}$ 10.000	1,2	0,6	0,6
$\overline{M_w}$ 30.000	1,0	0,3	0,7
$\overline{M_w}$ 80.000	0,8	0,05	0,75

Tableau V

Quoiqu'il en soit, il apparaît que les échantillons étudiés sont beaucoup plus différenciés par les valeurs de CH_3 / 100 CH_2 que par celles de leurs masses moléculaires ; le très faible pourcentage de ramifications dans le Marlex permet de le considérer comme un homopolymère pratiquement linéaire alors que les échantillons de Ziegler et surtout ceux de haute pression ont une structure assez ramifiée pour pouvoir être assimilés à des copolymères d'unités CH_2 et d'unités CH_3 en proportion non négligeable.

CHAPITRE II

PARAMETRES STRUCTURAUX

PARAGRAPHE 1. VOLUME SPECIFIQUE

Pour caractériser la nature semi-cristalline des échantillons de polyéthylène, nous avons choisi de mesurer leur volume spécifique v défini par

$$v = \frac{V}{m} \qquad (II,1)$$

où V représente le volume de l'échantillon exprimé en cm3, m sa masse en grammes. Ce paramètre, comme son inverse la masse spécifique μ peut être déterminé avec une grande précision par une technique expérimentale particulièrement simple : la dilatométrie. De plus, il fournit des renseignements intéressants sur la valeur moyenne de l'ordre cristallin bien qu'il ne renseigne pas sur les influences éventuelles de la nature géométrique des assemblages semi-cristallins . lamelles - fibrilles etc...

Pour un échantillon donné dont les caractéristiques moléculaires sont fixes, v varie avec la température T, mais on sait (4) qu'il dépend dans une large mesure également de l histoire thermique antérieure définie par T et par le temps t.

La majorité des auteurs néglige cependant habituellement les variations résultant de traitements thermiques différents ; or, ces variations peuvent être assez importantes pour rendre les mesures non reproductibles et leurs résultats incohérents. Nous nous sommes donc attachés à définir et à contrôler les différents traitements qui définissent l'histoire thermique d'un échantillon. L étude détaillée de quelques uns de ces traitements faisant précisément l'objet d'une partie de notre travail, nous n'en ferons dans ce chapître qu'une analyse critique rapide mais auparavant, nous donnerons une description de l'appareillage et de la technique employés pour la mesure de v.

A - APPAREILLAGE - MODE OPERATOIRE.

Nous avons repris à peu de choses près une technique et un appareillage mis au point et décrits d'une façon très complète par

KOVACS [29], aussi nous contenterons nous d'en préciser certains points.

1. Appareillage.

a) Dilatomètres. - Toutes les mesures ont été effectuées avec deux sortes de dilatomètres en Pyrex dont le liquide de remplissage était du mercure fraîchement distillé (fig. 11)

- Les dilatomètres à rodage, à courte tige (10 cm) ont permis des mesures absolues du volume spécifique à toutes les températures.

- Les dilatomètres du type BEKKEDAHL, à longue tige (40 cm), nous ont servi pour des mesures relatives. On a incliné leur réservoir à angle droit par rapport à la direction du capillaire pour empêcher la remontée du polyéthylène fondu dans ce dernier.

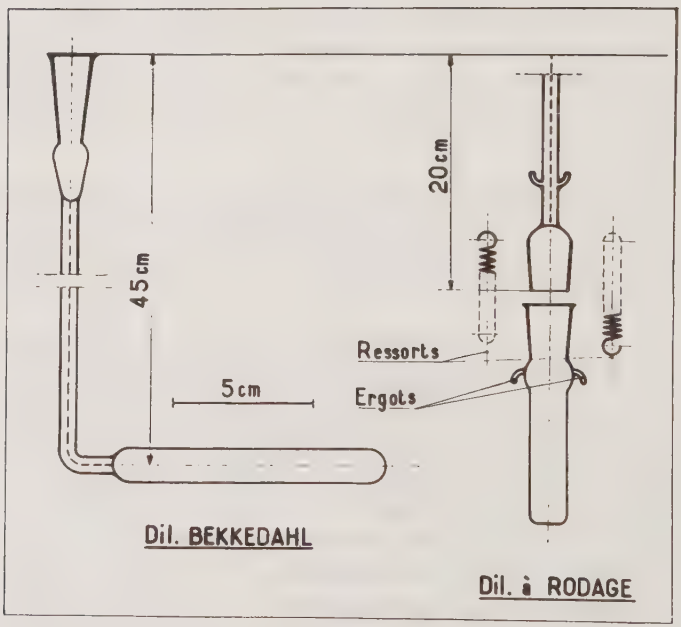


Figure 11 - Dilatomètres.

Les capillaires, de section S comprise entre 0,2 et 0,5 mm2 ont été étalonnés sur toute leur longueur ; nous n'avons utilisé que ceux pour lesquels $\Delta S/S < 0,3\ \%$; les réservoirs cylindriques avaient une contenance de 4 à 10 cm3.

On a déterminé le niveau h du ménisque de mercure dans le capillaire au moyen d'une loupe munie d'un réticule pour éviter les erreurs de parallaxe.

b) Thermostats. - Une batterie de thermostats à bain liquide adapté aux divers domaines de température (alcool - eau - huile de silicone) permet de maintenir constante la température des dilatomètres à 0,02° C près entre 20 et 175° C et à 0,05°C près entre 20 et -39° C (température de solidification du mercure).

Dans chaque thermostat fonctionnant à une température différente, le chauffage est assuré par des résistances électriques, la régulation par des thermomètres du type VERTEX et une agitation vigoureuse assure l'homogénéité de la température du liquide thermostatique (6 litres environ) ; une résistance chauffante de faible puissance placée autour du réservoir réduit considérablement l'inertie thermique du système thermostatique ce qui diminue les fluctuations de température.

Celle-ci est mesurée avec une série de thermomètres de précision étalonnés périodiquement et sa valeur absolue est connue à 0,05° C près.

2. *Technique expérimentale.*

a) Mesures absolues du volume spécifique.

Le dilatomètre à rodage est d'abord pesé à vide, avec les ressorts. On le rend ensuite étanche par l'application d'une couche de graisse de silicone (5 mg. environ) sur le rodage ; l'étanchéité est renforcée par la tension constante exercée par les ressorts sur les ergots du réservoir et du capillaire.

Ainsi préparé, le dilatomètre est rempli de mercure sous vide ($p = 10^{-2}$mm. de Hg). Il est ensuite pesé au moyen d'un crochet fixé sous le plateau d'une balance monoplateau METTLER donnant le 1/10 de milligramme. Enfin, il est immergé partiellement dans un thermostat à T° C : le mercure monte alors dans le capillaire jusqu'à une hauteur h_1 lue après établissement de l'équilibre thermique (3 minutes à 25° C).

Une fois le dilatomètre vidé et nettoyé, on répète les mêmes opérations après avoir introduit l'échantillon soigneusement pesé

(m ≃ 1 g.) dans le réservoir. Le dégazage de l'échantillon nécessite un séjour de plusieurs heures sous vide avant le remplissage du dilatomètre par le mercure. Après pesée, le dilatomètre est placé dans le thermostat à T° C où le mercure atteint alors le niveau h_2 dans le capillaire.

Calcul de la masse spécifique. On réalise successivement les trois équilibres :

Dilatomètre plein de mercure jusqu'au niveau h_1 + échantillon $\uparrow M_1$

Dilatomètre plein de mercure jusqu'au niveau $h_1 \uparrow M_2$

Dilatomètre renfermant l'échantillon et plein de mercure jusqu'au niveau $h_2 \uparrow M_3$.

A la température de l'enceinte de la balance (22° C en général), si P_o est la masse du dilatomètre vide et des ressorts p_a la poussée de l'air sur le dilatomètre V_{Hg} le volume de Hg jusqu'au niveau h_1 μ_{Hg} la masse spécifique du mercure, α celle de l'air, V le volume de l'échantillon S la section du capillaire et $V = S\,|h_1 - h_2|$ on peut encore écrire :

$$P_o + V_{Hg} \cdot \mu_{Hg} - p_a + V\mu - V\alpha = M_1 \qquad (II,2)$$

$$P_o + V_{Hg} \cdot \mu_{Hg} - p_a = M_2 \qquad (II,3)$$

$$P_o + (V_{Hg} - V - V') \mu_{Hg} - p_a + V\mu = M_3 \qquad (II,4)$$

La combinaison des 3 équations précédentes aboutit à l'expression de la masse spécifique :

$$\mu = \mu_{Hg} \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_3 - V'\mu_{Hg}} + \alpha \frac{M_2 - M_3 - V\,\mu_{Hg}}{M_1 - M_3 - V'\mu_{Hg}} \qquad (II\ 5)$$

donc du volume spécifique $v = 1/\mu$

Ce calcul suppose la constance de la température dans l'enceinte de la balance au moment des différentes pesées, ce qui a toujours été réalisé.

Si l'on admet un degré hygrométrique de l'air égal à 0,5 dans cette même enceinte, on peut calculer à 22° C la masse spécifique de l'air ; nous avons trouvé :

$$a = 1{,}15.10^{-3} \ g/cm^3$$

Nous avons enfin vérifié expérimentalement les valeurs de la masse spécifique du mercure fournies dans les tables (30), à savoir :

$$\mu_{Hg} = 13{,}5463 + 2{,}45.10^{-3} \ (T-20) \qquad (II,6)$$

Dans cette relation, μ_{Hg} est exprimé en g/cm^3 et T en ° C.

Les mesures de v ont été faites à 25° C d'une façon systématique pour tous nos échantillons ; nous avons également utilisé cette méthode à diverses températures en particulier à l'état fondu.

b) Mesures relatives du volume spécifique

Dans de très nombreux cas, en particulier dans les expériences de cristallisation, on se contente de déterminer le volume spécifique d'un échantillon à T°C par rapport à son volume à une température de référence T_o.

On utilise à cet effet les dilatomètres du type BEKKEDAHL dont le réservoir n'est soudé qu'après introduction de l'échantillon. Le dégazage et le remplissage par le mercure se font comme dans la méthode précédente. Il n'a été possible de peser ces dilatomètres particulièrement longs qu'en construisant sous la balance METTLER une cage vitrée de 60 cm de hauteur dans laquelle un crochet relié au plateau permet de fixer le dilatomètre . Si v et v_o sont les volumes spécifiques respectifs d'un échantillon à T et T_o, h_o le niveau du ménisque dans le capillaire à la température de référence T_o, h ce niveau à la température T α_{Hg} le coefficient de dilatation cubique du mercure ($\alpha_{Hg} = 1{,}8.10^{-4}$ cm3/°C), α_r celui du Pyrex ($\alpha_r = 1{,}1.10$ cm3/°C)(30), $V_{Hg}^{T_o}$ le volume du mercure à T_o déterminé d'après la masse introduite, S la section du capillaire, m la masse de l'échantillon et V_r le volume du réservoir jusqu'à la graduation 0 du capillaire, on aura :

$$V_r^{T_o} = V_{Hg}^{T_o} + m v_o - S h_o \qquad (II,7)$$

$$\text{et } V_r^T = V_r^{T_o} \left[1 + \alpha_r (T - T_o)\right] = V_{Hg}^{T_o} \left[1 + \alpha_{Hg} (T-T_o)\right]$$

$$+ mv - Sh \qquad (II,8)$$

Comme la graduation zéro du capillaire est le plus souvent à l'extérieur du thermostat, donc à une température voisine de T_o, on peut considérer comme négligeable le terme correctif $S h_o \alpha_r (T - T_o)$ et la combinaison de (II, 7) et (II, 8) permet d'écrire :

$$v - v_o = \frac{S(h-h_o)}{m} + v_o \cdot \alpha_r (T-T_o) - \frac{V_{Hg}^{T_o}}{m}(\alpha_{Hg} - \alpha_r)(T-T_o) \quad (II, 9)$$

Dans cette relation, nous avons supposé que la masse de mercure dans le dilatomètre est constante entre T_o et T. En fait, pour toutes les expériences à haute température, il est nécessaire d'en enlever une certaine quantité.

La masse de mercure à T_o détermine $V_{Hg}^{T_o}$ de même que la masse restante à T, divisée par la densité du mercure à cette température (II, 6) fournit V_{Hg}^{T}. On démontre alors facilement qu'on a :

$$v - v_o = \frac{S(h-h_o)}{m} + \alpha_r (V_o + V_{Hg}^{T_o}/m)(T-T_o) - \frac{(V_{Hg}^{T} - V_{Hg}^{T_o})}{m} \quad (II, 10)$$

3. *Corrections. - Erreurs.*

Dans les mesures absolues, les sources principales d'erreurs proviennent de la mesure de S, h et h_o. Pour ces capillaires courts cependant, la topographie est beaucoup plus constante et pour ceux que nous avons utilisé, on avait toujours

$$\frac{\Delta S}{S} < 5.10^{-4}$$

L'appréciation des niveaux h et h_o est plus délicate malgré la présence d'un réticule sur la loupe. On apprécie facilement le 1/10 de millimètre, encore faut-il tenir compte du coefficient personnel; puisque nous déterminons de toutes façons une différence entre deux niveaux, on peut admettre que celui-ci s'élimine et que l'erreur commise sur $h-h_o$ est de l'ordre de 1/10e de mm. En fait, nombre de nos mesures se sont révélées reproductibles à 10^{-4} $cm^3/_g$ près.

L'utilisation des dilatomètres BEKKEDAHL dans lesquels le niveau du mercure peut varier sur une grande longueur implique d'effectuer une correction de colonne émergente en ajoutant à la hauteur h une quantité Δh définie par

$$\Delta h = h' (T - T_{ext}) \alpha_{Hg} \quad (II, 11)$$

où h' représente la hauteur de la colonne mercurielle à l'extérieur du thermostat et T_{ext} la température ambiante.

Compte tenu de cette correction, un calcul simple montre que l'erreur commise sur v est de l'ordre de 10^{-3} cm^3/g.

Une erreur plus importante peut être due à l'emprisonnement de gaz dans le dilatomètre par suite d'un mauvais dégazage de l'échantillon . on s'assure que ce dégazage est correct en vérifiant que le rétablissement de la pression atmosphérique dans l'appareil de remplissage ne fait pas diminuer le niveau du mercure dans le dilatomètre de plus de 8 mm, ce qui correspond pour une section moyenne de 0,3 mm^2 à un volume de gaz emprisonné de 0,24 mm^3.

B - HISTOIRE THERMIQUE DES ECHANTILLONS.

Si l'on tient compte du fait que l'évolution isotherme du volume spécifique, caractéristique des hauts polymères, dépend pour un même échantillon de la température et du traitement thermique subi, la condition essentielle de reproductibilité des résultats dans un traitement donné est d'effacer l'histoire thermique antérieure. Ce critère n'est rempli qu'en supprimant l'évolution isotherme du volume, donc en amenant l'échantillon dans un état thermodynamiquement stable tel que l'état fondu. On remarquera que cette étape préalable efface également l'histoire mécanique antérieure. Les conditions de préparation, en particulier s'il s'agit de moulage par compression peuvent en effet entraîner dans l'échantillon une orientation des cristallites difficilement contrôlable et préjudiciable aux résultats.

Il apparaît donc que les traitements qui ne postulent pas comme stade initial la fusion de l'échantillon, risquent d'être entachés d'erreurs plus ou moins importantes. Pour cette raison, nous avons éliminé les procédés de chauffage monotone des échantillons vierges (nous appelons ainsi les produits n'ayant subi d'autre traitement que leur préparation) car l'état initial de l'échantillon et son histoire thermique et mécanique depuis la sortie de la presse sont en général ignorés.

Il est bon de préciser que ce procédé est couramment employé ([31]) et que si les résultats qu'on en tire sont en général cohérents, cela tient à la modification du chauffage en cours d'opération, donc à un artifice expérimental difficilement justifiable.

Dans les différents traitements que nous avons utilisés nous commencions toujours par la fusion de l'échantillon. Certaines précautions sont nécessaires pour s'assurer de l'efficacité de cette fusion, c'est-à-dire de la disparition des embryons cristallins, des hété-

rogénéités etc. pouvant subsister au-dessus de la température de fusion T_f ([32]). Nous avons vérifié pour tous nos échantillons qu'une durée de 6 minutes à une température T_1 supérieure d'au moins 40° C à T conduisait à des résultats parfaitement reproductibles.

A partir de l'état fondu, la première phase d'un traitement, quel qu'il soit ne peut être qu'un refroidissement, aussi décrirons nous d'abord :

a) La trempe. C'est l'opération qui consiste à refroidir d'une manière contrôlée l'échantillon fondu à T_1 à une température $T < T_f$. Nous avons adopté des refroidissements continus de vitesses différentes qui nous ont amenés à définir :
la trempe rapide, dont la durée est de l'ordre de la seconde : le dilatomètre est rapidement transporté du thermostat à T_1 au thermostat à T. Son étude détaillée sera faite à propos de la cinétique de cristallisation.
la trempe lente, qui peut atteindre quelques heures pendant lesquelles le dilatomètre se refroidit jusqu'à T dans le thermostat à T_1 dont on a coupé le chauffage ;
la trempe tempérée appliquée dans certaines mesures à la température ambiante : on laisse le dilatomètre se refroidir dans l'air ; le passage de T_1 à T_{ext} nécessite alors une vingtaine de minutes.

Ces diverses trempes conduisent à des structures ou l'évolution isotherme du volume joue encore un rôle important. Pour la minimiser nous avons été amenés à pratiquer un autre mode opératoire:

b) La trempe suivie de recuit. Dans le recuit ou réchauffement à $T < T_f$ des échantillons trempés à $T_o < T$ la température a pour effet d'accélérer le réarrangement de la structure vers un état d'équilibre, donc de diminuer ses possibilités d'évolution.

Le processus adopté consiste à tremper les échantillons de T_1 à une température de référence T_o que nous avons choisie égale à 25° C puisque l'expérience montre qu'à l exception des polyéthylènes de haute pression qui varient encore très légèrement l'évolution de la structure est pratiquement négligeable à cette température. Après un temps de séjour de 3' à T_o, temps arbitrairement fixé pour tenir compte de la mise en équilibre thermique, le polymère est réchauffé à T, soit d'une façon continue soit en portant rapidement le dilatomètre dans le termostat à T.

Le procédé de réchauffage continu semble beaucoup moins adéquat pour une étude comparative à cause de la variation difficilement contrôlable du gradient de température dans l'échantillon.

Il va de soi que la trempe précédant le recuit peut être l'une ou l'autre de celles que nous avons définies précédemment ; cependant, nous avons convenu d'appeler trempe directe la trempe rapide de T_1 à T et trempe indirecte la trempe rapide de T_1 à T_o suivie d'un réchauffement brusque de T_o à T.

Si la trempe précédant le recuit est tempérée ou lente, nous parlerons de trempe indirecte tempérée ou lente.

c) La trempe indirecte suivie d'un refroidissement. L'opération consiste à recuire un échantillon pendant un temps t à une température T puis à le refroidir rapidement à T_o.

Pour la clarté de l'exposé nous conviendrons d'appeler ce traitement le recuit total. On tend ainsi vers une perfection accrue de la structure et nous verrons qu'on arrive presque alors à éliminer son évolution isotherme. Nous définirons l'efficacité d'un traitement comme la facilité avec laquelle il permet de tendre vers la structure la plus proche de l'équilibre. Dans le cas du recuit total, l'expérience montre ([33]) que cette efficacité est maximum pour un recuit à une température $T \simeq T_f - 5°$ C.

La liste des différents traitements utilisés n'est nullement limitative : son intérêt essentiel est de pouvoir, par des procédés standard, comparer entre eux nos différents échantillons sans risquer d'aboutir à des résultats aussi disparates que ceux qu'ont pu obtenir des auteurs différents ([34]) dans l'étude d'un même produit.

PARAGRAPHE 2 - TAUX DE CRISTALLINITE.

Nombre des propriétés du polyéthylène à l'état solide sont liées à la proportion relative de matière amorphe et cristalline qu'il importe donc de caractériser par une détermination quantitative ; on est amené ainsi à définir un paramètre structural de signification physique précise : le taux de cristallinité x qui mesure le pourcentage en poids de la matière cristalline.

La détermination directe de x n'est pas possible et il faut avoir recours à des mesures indirectes obtenues par diverses techniques qui postulent toutes la séparation du polyéthylène semi-cristallin en deux fractions amorphe et cristalline bien distinctes. Le seul argument positif en faveur de cette juxtaposition idéale, controversée par ailleurs ([2]) ([3]) comme nous l'avons dit est fourni par la résonance

paramagnétique nucléaire ([35]) qui permet de vérifier effectivement la coexistence de ces deux phases nettement séparées. Nous admettrons donc que cette idéalisation est certainement très proche de la réalité dans la majorité des cas étudiés et considérerons dans la suite de notre travail que m grammes de polymère renferment mx grammes de cristallites et m (1-x) grammes de matière amorphe.

Les difficultés d'évaluation de x proviennent dans le cas du polyéthylène de l'impossibilité d'avoir des échantillons entièrement cristallins (pour le polyméthylène non ramifié, on obtient x = 0,98 au maximum) ou entièrement amorphes à toutes températures ; aussi les techniques utilisées nécessitent-elles toutes des extrapolations plus ou moins judicieuses.

1. La diffraction des rayons X.

C'est une des plus employées car elle présente en outre l'avantage de donner des renseignements sur la taille des cristallites et éventuellement sur leur orientation.

Les diverses méthodes de détermination de x sont basées sur la comparaison des anneaux de diffraction caractéristiques d'un état d'ordre (cristallites)et du halo diffus spécifique d'un état désordonné que l'on attribue à la partie amorphe.

Un procédé commode consiste à déterminer les aires des pics de diffraction caractéristiques des domaines amorphe et cristallin.

Afin de comparer les résultats obtenus par diffraction aux grands angles avec d'autres méthodes, nous avons déterminé x à la température ordinaire pour un certain nombre d'échantillons ayant subi une trempe directe en utilisant la méthode d'AGGARWAL et TILLEY ([36]).

On utilise la raie K α_1 du Cuivre obtenue au moyen d'un monochromateur pour examiner par réflexion les échantillons sous forme de plaquettes. Le diffractomètre comprend un goniomètre d'exploration monté sur un tube à rayons X stabilisés ; le faisceau diffracté est reçu sur un compteur de Geiger et enregistré.

Sur la courbe des intensités de diffraction en fonction de l'angle 2 θ (fig. 12), les pics de diffraction caractérisant les réflexions sur les plans 110 (2 θ_{max} = 21,4°) et 200 (2 θ_{max} = 23,65°) sont nettement visibles alors que le pic amorphe (2 θ_{max} = 19,5°) ([36]) est difficile à distinguer parce qu'il est superposé en partie au pic cristallin.

Si l'on soustrait de ces pics l'intensité supposée constante ([36]) du fond continu vraisemblablement dû à une diffraction secon-

daire par des imperfections du réseau et si l'on admet d'autre part que les pics de diffraction sont symétriques par rapport à leur maximum l'aire A de ces pics ainsi corrigés permet d'écrire. :

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{A_{110} + A_{200}}{A \text{ amorphe}} \qquad (II, 12)$$

Nous avons rassemblé dans le tableau VI les résultats tirés de ces mesures. Ils concordent assez correctement avec ceux d'autres méthodes mais il faut souligner qu'il s'agit de mesures à la température ordinaire. En effet, si la température augmente, l'expérience montre ([34]) que les valeurs fournies par les rayons X sont toujours trop faibles : il faut voir là semble-t-il, l'influence des franges micellaires qui ne diffractent pas la lumière comme des régions cristallines dont elles ont par ailleurs les propriétés.

On saisit à ce propos la nécessité de faire intervenir la notion de spectre d ordre dans le polymère mais il faut remarquer cependant qu'elle semble inhérente à la technique des rayons X.

On notera enfin que les méthodes utilisant la diffraction aux petits angles semblent permettre une détermination plus rigoureuse du taux de cristallinité ([37]).

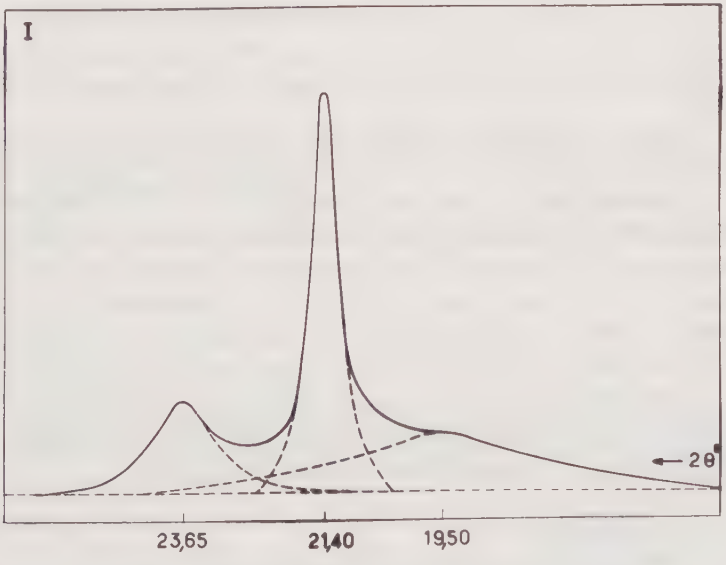


Figure 12 - Intensités diffractées en fonction de l'angle. Plastylène 4 F

	Rayons X	Infra-Rouges	Dilatométrie
Plastylène 4 F	0,53	0,47	0,49
Ziegler M 50	0,70	0,75	0,72
Ziegler 149		0,65	0,68
Ziegler 140	0,71	0,69	0,74
Marlex	0,85	0,78	0,82

Tableau VI

Les valeurs du tableau VI sont déterminées après trempe directe à la température ordinaire (22° C).

2. *Spectographie Infra-Rouge.*

La présence dans le spectre du polyéthylène à l'état solide (voir ch. I § 2A) de bandes spécifiques de l'état amorphe et de l'état cristallin permet de déterminer quantitativement x ou 1-x si l'on utilise l'une ou l'autre de ces bandes. Nous avons préféré déterminer le pourcentage d'amorphe en utilisant la bande d'absorption à $\lambda = 7,7\ \mu$. En effet, les films très minces dont nous avons fait les spectres avaient été préparés par moulage sous une forte pression et il était plausible d'admettre de ce fait une orientation privilégiée des cristallites risquant de perturber les bandes d absorption cristallines.

Nous avons donc déterminé 1-x comme le rapport de la densité optique D de la bande à $\lambda = 7,7\ \mu$ ($K = 1305\ cm^{-1}$) spécifique de la partie amorphe dans le spectre du polyéthylène à l état solide à la densité optique D de cette même bande dans le spectre à l état fondu. on a ainsi :

$$1 - x = \frac{D}{D'} \qquad (II,13)$$

Bien que la précision de cette méthode soit très relative, nous avons retrouvé pour les échantillons trempés des valeurs tout à fait comparables à celles de la dilatométrie (tableau VI).

3. *Autres méthodes.*

A titre indicatif, nous citerons :

a) La Résonance Paramagnétique nucléaire [35] qui mesure les mouvements ou la rigidité des chaînes à l'opposé des rayons X qui

déterminent le rapport ordre-désordre. Le réseau cristallin rigide est caractérisé par une large raie d'absorption alors que les zones amorphes se traduisent par une raie étroite identique à celle observée dans les liquides.

La décomposition de la raie globale caractérisant le polyéthylène semi-cristallin en ces deux raies permet de calculer x.

b) Les méthodes calorimétriques, sont basées sur l'addition des enthalpies ([38]), des chaleurs de dissolution ([39]) ou des chaleurs de combustion ([40]) des parties amorphe et cristalline.

Vu l'impossibilité expérimentale de déterminer ces paramètres pour l'état cristallin parfait qui n'existe pas, elles nécessitent une extrapolation des valeurs correspondantes, des n-paraffines qui entraîne une certaine imprécision sur les résultats.

4. Dilatométrie.

Le taux de cristallinité se définit également à partir du volume spécifique des échantillons, ce qui explique le choix de ce dernier comme paramètre structural.

Si l'on postule en effet avec la coexistence de deux seules phases que le volume spécifique d'un échantillon résulte de l'additivité des volumes de sa partie amorphe et de sa partie cristalline, on peut écrire à toute température :

$$v = x\, v_c + (1 - x)\, v_l \qquad (II, 14)$$

où v_l représente le volume spécifique de la fraction amorphe et v_c celui de la fraction cristalline.

D'après la relation (II, 14) le taux cristallin x ne dépend que de la valeur du volume v déterminée par l'expérience à condition de connaître les paramètres v_l et v_c à chaque température. Il importe donc de choisir judicieusement ces paramètres dont la mesure directe est impossible. Nous discuterons ce choix dans le chapitre suivant.

Notre but n'étant pas dans ce chapitre de faire une étude critique de toutes les techniques et des méthodes employées pour déterminer x, nous ne donnerons à celles que nous avons choisies d'autre justification que celle qui découle des résultats du tableau VI.

Il est en effet assez remarquable que les valeurs obtenues par des techniques différentes et par des méthodes qui postulent des hypothèses quelquefois hasardeuses diffèrent dans d'aussi faibles pro-

portions. Ce résultat, dû essentiellement à notre avis à la définition rigoureuse de l'histoire thermique des échantillons montre l'importance fondamentale de ce paramètre. Il légitime d'autre part d'une certaine manière l'hypothèse de la juxtaposition des phases amorphe et cristalline qui semble pouvoir s'appliquer à toutes les expériences que nous avons entreprises.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE COMPARATIVE DE LA STRUCTURE EN FONCTION DES TRAITEMENTS APPLIQUES.

CHAPITRE III.

VARIATIONS ISOCHRONES DES PARAMETRES STRUCTURAUX. PROPRIETES THERMIQUES.

PARAGRAPHE 1. ETUDE DES COURBES VOLUME SPECIFIQUE - TEMPERATURE.

Dans ce chapitre, comme dans le suivant, nous avons essentiellement fait une étude systématique d'échantillons obtenus par les trois procédés de polymérisation, à savoir le Plastylène 4 F (échantillon P), le Ziegler M50 (échantillon Z) et le Marlex 50 (échantillon M). Nous étudierons donc simultanément ces trois produits avant de préciser les modifications qu'apportent aux résultats les variations des caractéristiques moléculaires observées sur d'autres échantillons.

RESULTATS EXPERIMENTAUX,

A - VARIATIONS DU VOLUME SPECIFIQUE AVEC LA TEMPERATURE APRES TREMPE INDIRECTE.

L'évolution isotherme du volume, variable avec le traitement thermique implique pour l'obtention de toute relation v (T), de définir le traitement subi et le temps au bout duquel a été mesuré v.

Nous décrirons donc d'abord les résultats obtenus par trempe indirecte des échantillons dont le volume spécifique à T° C a été déterminé après 6 minutes de séjour à cette température, ce qui assure la mise en équilibre thermique quel que soit T.

On a caractérisé les courbes v(T) par la pente de leur tangente en chaque point $[\alpha] = dv/dT$ qui est liée au coefficient de dilatation cubique $\alpha = 1/V. dV/dT$ par la relation :

$$[\alpha] = \alpha v \qquad (III, 1)$$

$[\alpha]$ est le coefficient de dilatation rapporté à la masse unitaire soit 1 gramme de polymère alors que α se rapporte à 1 cm3. Dans ce qui suit, nous exprimerons toujours $[\alpha]$ en cm3/g par degré centigrade.

Pour plus de clarté, nous avons représenté les variations de v sur trois figures correspondant à des domaines de température distincts.

a) A T < 25° C (fig 13), $[\alpha]$ est pratiquement constant pour un même échantillon jusqu'à une zone de températures comprise entre -20° C et -25° C, aussi avons nous appellé $[\alpha]^{25}_{-25}$ la valeur de $[\alpha]$ dans cet intervalle de température (Tableaux VII et VIII). En dessous de -25° C, $[\alpha]^{25}_{-25}$ diminue pour prendre une valeur constante identique pour les échantillons P et Z, soit $[\alpha]_g = 3.10^{-4}$ cm3/g/°C. La variation brusque de $[\alpha]$ qui est une dérivée seconde de l'enthalpie libre a le caractère d'une transition du second ordre, généralement attribuée au passage de l'échantillon à l'état vitreux. Le domaine de températures dans lequel elle se produit est en bon accord avec la valeur de Tg = -21° C proposée par DANUSSO et ses collaborateurs [41].

b) Nous avons porté dans le tableau VII les valeurs de v à 25° C, soit v_{25} car c'est un indice couramment utilisé pour caractériser rapidement des échantillons.

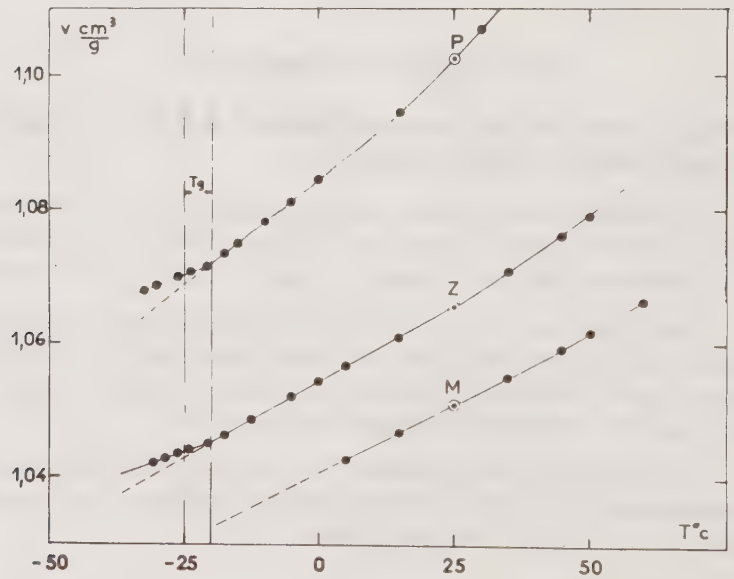


Figure 13 - Variations du volume spécifique aux basses températures après trempe indirecte.

c) A partir de 25° C, (fig. 14) et même un peu avant pour le Plastylène, $[\alpha]$ croît de plus en plus rapidement jusqu'à une température à partir de laquelle il prend une valeur constante. Cette discontinuité de la courbe $v(T)$ caractérise la température de fusion T_f de l'échantillon (tableau VII). On remarquera qu'entre 25° C et T_f, $[\alpha]$ augmente continuellement pour le Plastylène alors que pour les échantillons Z et M, il est pratiquement constant jusqu'à 30 - 45 ° C avant de croître très lentement jusqu'à plus de 100° C et de prendre enfin des valeurs très élevées dans un intervalle de température relativement restreint que nous appellerons zone ou intervalle de fusion $(T_f - 20 \ldots T_f)$.

Trempe indirecte v mesuré après 6 minutes	$[\alpha]_g$	$[\alpha]^{25}_{-25}$	v_{25} cm^3/g	T_f ° C
Plastylène	3.10^{-4}	$6,2.10^{-4}$	1,1025	109,5
Ziegler	3.10^{-4}	$4,3.10^{-4}$	1,0655	128,5
Marlex		$3,6.10^{-4}$	1,051	133,0

Tableau VII

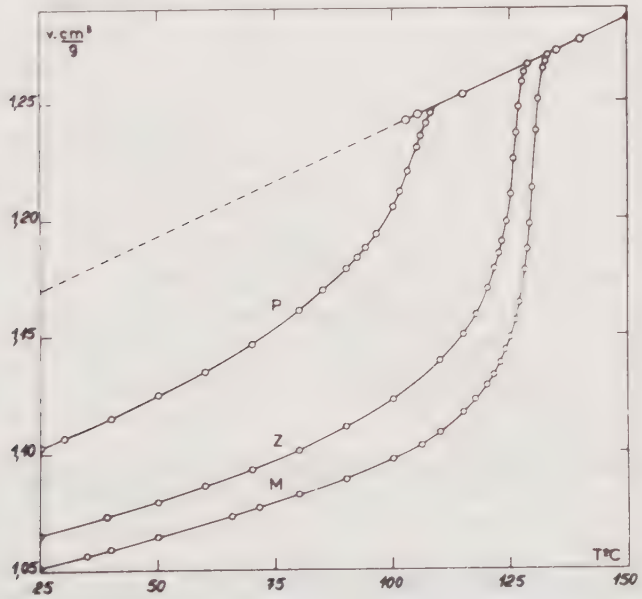


Figure 14 - Variations du volume spécifique avec la température après trempe indirecte

Dans la zône de fusion, les courbes v (T) présentent une partie linéaire plus ou moins accentuée suivant les échantillons. La majorité des auteurs détermine la température de fusion T_f par l'intersection de cette droite avec celle qui représente le volume du polyéthylène liquide. En fait ces courbes présentent un point d'inflexion au voisinage de T dont la vraie valeur est ainsi légèrement supérieure (jusqu'à 2° C) à celle obtenue par la méthode précédente. On peut définir la température de fusion d'une façon univoque comme la température où la différence du volume spécifique du polyéthylène semi-cristallin et de celui du polyéthylène liquide est inférieure à la précision des mesures. Cette définition entraîne généralement une précision de l'ordre du 1/10 de degré sur T.

d) Des mesures absolues effectuées entre 105° C et 175° C sur les divers échantillons, nous ont permis de vérifier que pour une même température le volume spécifique du polyéthylène liquide est constant à 10^{-3} cm3/g près quelle que soit la nature du produit considéré (fig. 15).

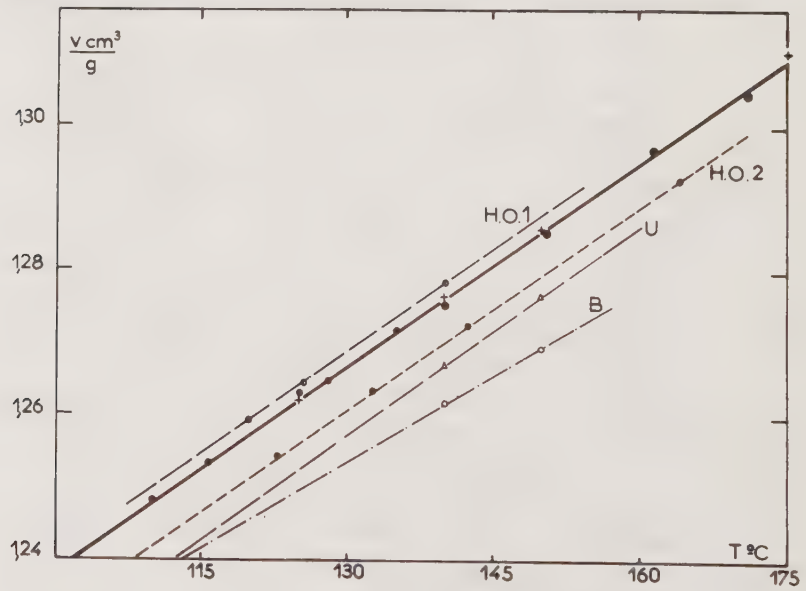


Figure 15 - Volume spécifique du polyéthylène fondu. H.O 1 et 2 = valeurs de HUNTER et OAKES [43] - U= UBERREITER et ORTHMANN [44] - B = BUECHE [45]
Sur la courbe continue, ● Plastylène, ⊕ Marlex, + Ziegler M 50

Les volumes spécifiques ainsi déterminés varient linéairement avec T suivant la relation :

$$v_1 = 1{,}262 + 9{,}0 \times 10^{-4} (T - 125) \qquad \text{(III, 2)}$$

où T est exprimé en degrés centigrades.

La valeur du coefficient de dilatation cubique $[\alpha]_1 = 9{,}0 \times 10^{-4}$ cm3/g°C est en bon accord avec celle des paraffines liquides (42) $[\alpha]_1 = 8{,}9 \times 10^{-4}$ cm3/g°C et avec celles de la plupart des auteurs (43 - 45) comme l'indique la figure 15. On constate cependant que les valeurs du volume déterminées par d'autres auteurs sont en général inférieures aux nôtres de quelques millimètres cubes par gramme. Il semble que cela provienne du fait que ces valeurs sont obtenues par des mesures relatives basées sur la valeur du volume spécifique de l'échantillon au voisinage de 25° C. Or, ce volume peut varier dans des limites relativement larges suivant l'histoire thermique de l'échantillon qui est généralement négligée.

B - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE ET DE LA NATURE DES ECHANTILLONS.

1. *Histoire thermique* (Ziegler M 50).

Sur la figure 16, nous avons porté à côté des résultats obtenus par trempe indirecte ceux que nous ont fourni les trempes indirectes tempérée et lente précédemment définies ainsi que ceux obtenus par un recuit total à 127°C pendant 15 heures suivi d'un réchauffement discontinu aux différentes températures T. Dans toutes ces courbes, les mesures de v ont été faites au bout de 6 minutes.

Dans le cas des trempes indirectes, on voit que plus la trempe est lente, plus les volumes spécifiques sont faibles, pour une même température ; cela est encore plus net pour l'échantillon recuit totalement dont la courbe volume-température a une allure très voisine de la courbe théorique discontinue traduisant la fusion des n-paraffines de masse infinie.

Il apparaît donc dès maintenant que plus on laisse à la structure interne du polyéthylène le temps de s'organiser, plus elle tend vers un état d'équilibre proche de celui des n-paraffines. On retrouve le même résultat si on porte pour un même traitement les valeurs de v mesurées à des temps différents en fonction de la température.

On remarquera sur les courbes précédentes que :

a) Le coefficient $[\alpha]_{25}^{25}$ diminue au fur et à mesure que le traitement

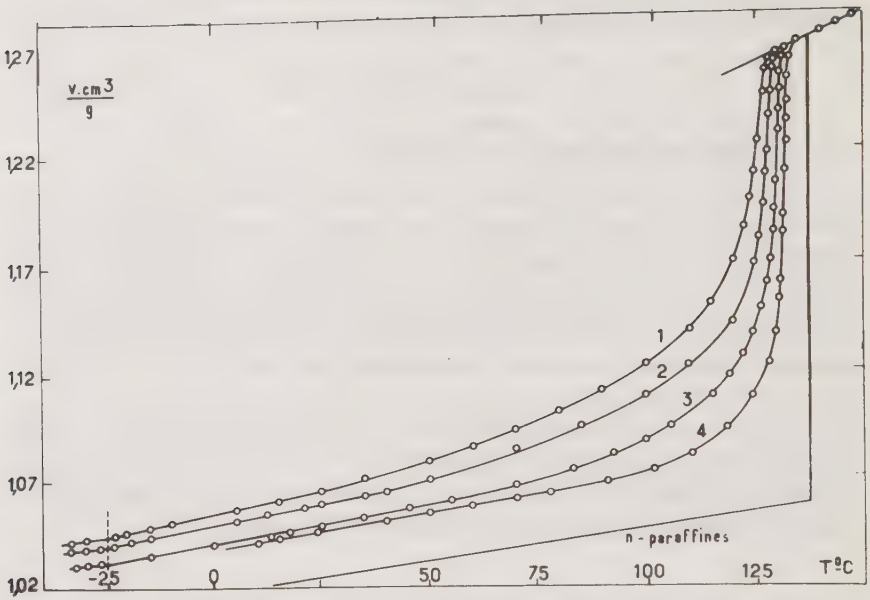


Figure 16 - Variations du volume spécifique avec la température (Ziegler M 50). 1. Après trempe indirecte - 2. Après trempe tempérée - 3. Après trempe lente - 4. Après recuit total.

conduit à une structure plus proche des n-paraffines. On observe toujours cependant une variation de ce coefficient aux alentours de -25°C, température au-dessous de laquelle $[\alpha]_g = 3.10^{-4}$ cm3/g/°C. Cette diminution de $[\alpha]_{-25}^{25}$ est d'autant moins nette que le traitement est plus efficace donc que le polymère est plus cristallin.

b) De même l'efficacité croissante d'un traitement entraîne la diminution de la valeur de v_{25} qui se rapproche ainsi de la valeur correspondante des n-paraffines ([42]) (v_{25} = 1,0255 cm3/g).

c) Au-dessus de 25° C, $[\alpha]$ reste constant d'autant plus longtemps que la structure est mieux organisée (jusqu'à 80° C dans le recuit total) et il en résulte une limitation plus étroite en température de la zone de fusion.

d) Les températures de fusion croissent de quelques degrés en fonction de l'efficacité du traitement mais l'équation (III, 2) reste évidemment valable quel que soit le traitement appliqué puisque l'état fondu représente un état d'équilibre indépendant par définition de l'histoire thermique.

Les résultats numériques traduisant ces diverses observations sont consignés dans le tableau VIII.

ZIEGLER M 50	$[\alpha]_{-25}^{25}$ cm³/g/°C	v_{25} cm³/g	T_f °C
Trempe indirecte (t=6min)	$4,3.10^{-4}$	1,0655	128,5
« « tempérée «	$4,1.10^{-4}$	1,0595	129,1
« « lente «	$3,7.10^{-4}$	1,049	132,0
Recuit total «	$3,6.10^{-4}$	1,047	133,0
Trempe indirecte $t=10^h$		1,0612	129,2

Tableau VIII

2. *Paramètres moléculaires.*

Aux mesures concernant les trois échantillons P, Z et M, nous avons adjoint les résultats relatifs à des échantillons de nature moléculaire très différente.

Pour chacun d'eux, les remarques précédentes sur l'histoire thermique restent valables : l'influence de l'efficacité du traitement est cependant d autant plus nette que le polymère est moins ramifié.

Nous examinerons donc seulement le cas de la trempe indirecte, les volumes étant déterminés après 6 minutes de séjour à T.

a) Température de transition Tg.

Il existe toujours quelque soit le polymère considéré une diminution de $[\alpha]_{25}^{25}$ entre -20° C et -25° C mais cette variation, tres nette pour les échantillons fortement ramifiés (Plastylène 4 F - Ziegler 149) l'est beaucoup moins pour les polymères linéaires (Marlex - Manolène) surtout s'ils sont recuits totalement. En dessous de T = -25° C, on retrouve une valeur constante pour tous les produits examinés $[\alpha]_g = 3.10^{-4}$ cm3/g/°C.

Tous les échantillons présentent donc une température de transition comprise entre -20° C et -25° C : les légères variations de Tg dans cet intervalle proviennent des difficultés d'appréciation expérimentale; sa valeur moyenne d'après nos résultats est Tg = -21,8° C.

b) Volume spécifique à 25° C.

Nous avons représenté sur la figure 17 les valeurs de v_{25} en fonction de $\overline{M_w}$ pour les divers échantillons de Ziegler, les échantillons P et M et pour un certain nombre de fractions de Ziegler. Il est manifeste de prime abord qu'il n'y a pas de relation nette entre v_{25} et $\overline{M_w}$ d'une famille d'échantillons à l'autre. Par contre, à l'intérieur du groupe des échantillons de Ziegler, on constate que v_{25} varie à peu près linéairement avec $1 / \overline{M_w}$. Les valeurs de v_{25} croissent rapidement vers une valeur asymptotique atteinte ($v_{25} \simeq 1{,}06$) pour une valeur de $\overline{M_w}$ voisine de 50.000 au-dessus de laquelle le volume spécifique semble pratiquement indépendant de la masse moléculaire.

La courbe de la figure 17 suggère encore les remarques suivantes :

- Les volumes spécifiques d'un échantillon brut et d'une fraction de même masse moléculaire ($\overline{M_w} \simeq 40.000$) sont pratiquement identiques, ce qui semble montrer l'influence négligeable de la polydispersité sur ce paramètre.
- Les échantillons de très faible masse ($\overline{M_w} \simeq 10.000$) ont un volume spécifique très faible dont la valeur se rapproche de celui d'une n-paraffine de longueur infinie. Or, ces fractions ont un taux de ramification supérieur à celui de l'échantillon brut du fait de l'influence croissante des groupes terminaux et comme v_{25} croît lorsque CH_3 / 100 CH_2 augmente, ils devraient logiquement avoir un volume nettement plus grand. A moins de supposer une erreur dans la détermination de CH_3 / 100 CH_2, il faut admettre que dans le domaine des très faibles masses, les ramifications, si elles sont en nombre relativement restreint (CH_3 / 100 CH_2 < 2) ne perturbent pas la cristallisation.

On peut se demander du reste si la variation de v_{25} avec $\overline{M_w}$ dans le domaine considéré n'est pas liée en fait à la variation du taux de ramification ; nous avons pu vérifier que deux fractions de polymères différents (Ziegler 149 et M50) de masse identique $\overline{M_w} \simeq 25.000$ et de taux de ramification respectifs 2,4 et 1,3 avaient pratiquement le même volume à 25° C soit $v_{25} = 1{,}051$ cm3/g.

Si la masse moléculaire joue un rôle non négligeable dans un domaine restreint, il n'en reste pas moins que pour la plus grande partie des échantillons, elle n'influe pas sur le volume spécifique, aussi est-il nécessaire d'étudier les variations de ce dernier avec le taux de ramification, ce que nous ferons plus loin.

c) Allure des courbes v(T).

L'allure générale des courbes v (T) se rapproche d'autant plus de la courbe de fusion des n-paraffines de la fig. 16 que le polymère est moins ramifié (voir figure 14). Si l'on considère l'influence de la masse moléculaire on constate qu'elle a peu d'importance sur l'allure des courbes sauf pour les échantillons de très faible masse ($\overline{M_w}$ = 8000) dont la courbe est voisine également de celle des n-paraffines.

d) Températures de fusion Volume spécifique du polymère fondu.

Ce que nous avons dit de l'influence de $\overline{M_w}$ sur v_{25} reste valable pour T_f comme on peut le voir sur la courbe 1 de la figure 18 où sont représentées les températures de fusion de plusieurs fractions de Ziegler 51. Si l'on porte maintenant les valeurs de T_f en fonction de CH_3 / 100 CH_2 pour les échantillons bruts dont la masse

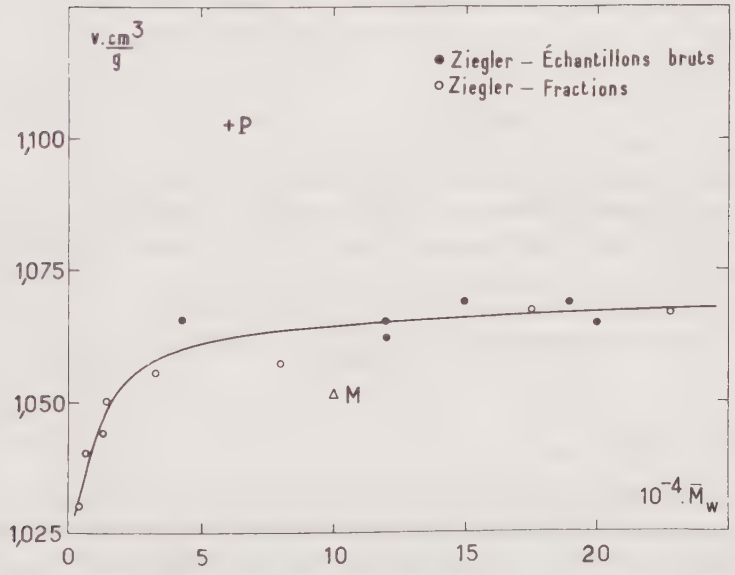


Figure 17 - Variations de v_{25} avec la masse moléculaire (trempe indirecte)

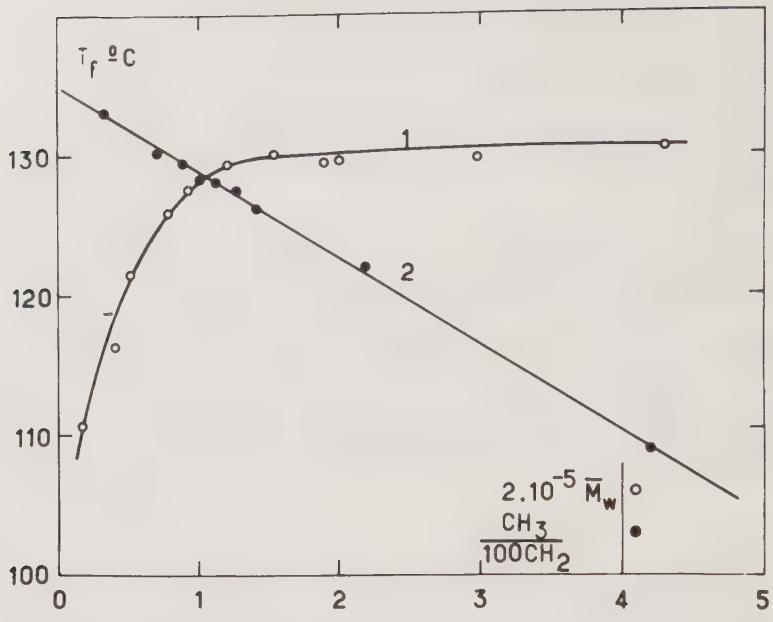


Figure 18 - Courbe 1 - Variations de T_f avec $\overline{M_w}$ (trempe indirecte) - Courbe 2 Variations de T_f avec CH_3 / 100 CH_2 (trempe indirecte).

$\overline{M_w}$ est toujours supérieure à 40.000 (courbe 2 figure 18), on constate que T_f varie linéairement avec le taux de ramification et que l'on peut écrire :

$$T_f = 135 - 6 \frac{CH_3}{100\ CH_2} \qquad \text{(III, 3)}$$

où T_f est exprimée en °C.

Il est évident que la valeur limite de T_f = 135° C n'est valable que pour le traitement thermique utilisé mais il faut remarquer que pour tout traitement une relation analogue à (III, 3) se trouve approximativement vérifiée avec des constantes différentes.

Nous avons vérifié enfin qu'aux erreurs expérimentales près, le volume spécifique de tous les échantillons était identique à l'état fondu et vérifiait la relation (III, 2).

DISCUSSION DES RESULTATS.

A - LES TRANSITIONS DU POLYETHYLENE.

1. La transition à -21° C.

Nous avons établi expérimentalement de façon nette la présence entre -20° C et -25° C, d'une transition indépendante du traitement thermique et de la nature de l'échantillon qui semble donc caractériser un changement de configuration affectant la chaîne moléculaire dans son ensemble. Ce résultat concorde parfaitement avec la valeur de -21° C déterminée par d'autres auteurs par voie dilatométrique (41) (46) (47) ou par des mesures mécaniques dynamiques (48) et infirme la valeur de -68° C généralement admise jusqu'à ces derniers temps comme température de transition vitreuse du polyéthylène (49).

Il s'agit bien en effet à -21° C d'une transition vitreuse qui traduit le passage de la fraction amorphe de l'échantillon de l'état de liquide visqueux à l'état vitreux figé. La preuve en est fournie par l'identité des valeurs de $[\alpha]_g$ et de la valeur correspondante $[\alpha]_c$ du cristal parfait de polyéthylène, valeur que nous avons trouvée en utilisant une méthode préconisée par PRICE (54), précisément égale à 3.10^{-4} cm3/g/°C.

Ce résultat implique que le coefficient $[\alpha]_l$ caractéristique de la fraction amorphe est identique à celui de la fraction cristalline en-dessous de Tg ce qui prouve qu'à l'image de celle-ci, le domaine amorphe est figé en un état où les chaînons n'ont plus de possibilités de se mouvoir. La température de transition marque donc le blocage des mouvements des chaînes dans les domaines amorphes et par conséquent l'arrêt de la cristallisation qui dépend essentiellement de ces mouvements.

2. La transition à -130° C.

Divers auteurs (46) (47) (48) ont noté également la présence d'une autre température de transition aux alentours de -130° C. Plutôt que d'envisager l'existence assez problématique de deux températures de transition vitreuse , ils admettent généralement que Tg = -21° C marque le début du blocage des mouvements des seules ramifications latérales attachées sur la chaîne principale alors que la température de -130° C correspondrait au blocage des mouvements des segments amorphes de la chaîne principale. Dans cette hypothèse, la véritable transition vitreuse se situerait à -130° C et les polymères linéaires

ne devraient pas présenter de transition à -21° C. Or, nous avons vérifié que cette transition bien que peu nette est effectivement présente à -21° C pour tous les échantillons examinés. Faute de mesures à -130° C, nous ne pouvons conclure de façon définitive sur la nature de ces deux transitions mais nous considérerons cependant Tg = -21° C comme la température de transition vitreuse effective du polyéthylène en accord avec DANUSSO ([41]) BUTTA ([48]) et leurs collaborateurs.

3. La transition à 30 - 80° C.

Nous avons signalé dans le cas des polyéthylènes de basse pression qu'au dessus de 25° C, le coefficient [α] garde une valeur constante jusqu'à des températures allant de 30 à 80° C suivant la nature des échantillons et leur histoire thermique. Au-dessus de ces températures [α] prend des valeurs croissantes de sorte qu'on peut éventuellement admettre que ces températures caractérisent une transition démontrée par ailleurs expérimentalement ([48]) au moyen de mesures mécaniques. En fait, il est très probable que les mouvements des chaînes amorphes qui commencent à Tg, sont extrêmement réduits jusqu à 30 ou 80° C et que ces températures caractérisent l apparition de mouvements plus importants. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans l'étude du taux de cristallinité.

B - LA TEMPERATURE DE FUSION.

Nous avons plusieurs fois fait mention jusqu'ici de la température de fusion T_f mais nous venons de voir que celle-ci, variable d un échantillon à l'autre, dépendait également pour un même produit de son histoire thermique. Il s'impose donc de lever cette contradiction apparente en essayant de savoir si l'on peut caractériser un polyéthylène donné par une seule température de fusion

1. Température de fusion limite

La comparaison des courbes v (T) du Ziegler M50 pour différents traitements thermiques où la fusion est étalée sur plusieurs degrés et de la courbe correspondante des n paraffines (fig. 16) où la fusion apparaît comme une nette discontinuité du volume montre qu'on ne peut arriver expérimentalement à une température de fusion limite T_{f_o}. Une telle température ne peut en effet être atteinte que si le polymère possède une organisation cristalline parfaite or aucun traitement utilisé ne permet d'atteindre cet état et si un tel traitement existe il ne peut qu etre basé sur une expérimentation extremement

longue échappant à nos possibilités.

Il apparaît donc que la température de fusion du polyéthylène, liée au traitement subi dépend en fait de phénomènes cinétiques et en particulier de la durée des expériences. Du point de vue théorique cependant on peut admettre que T_{f_o} est fournie par la valeur T_f d'une n-paraffine de longueur infinie telle qu on peut la déduire de la relation de KING et GARNER ([50]) :

$$T_f = \frac{0{,}6085\ N - 1{,}75}{0{,}001491\ N + 0{,}00404} \qquad \text{(III, 4)}$$

si l'on fait tendre N vers l'infini.

Dans cette formule, T_f est exprimé en degrés Kelvin et N représente le nombre total d atomes de Carbone de la chaine paraffinique. On obtient ainsi $T_{f_o} = 135°$ C, valeur qui semble un peu faible sur le vu des résultats expérimentaux obtenus par MANDELKERN ([31]) pour un polyéthylène parfaitement linéaire pour lequel $T_{f_o} = 137°$ C. En se basant sur ce résultat, il évalue à 137,5° C la température de fusion limite d'un échantillon de polyéthylène. Il va de soi que l'expérience permettra de s'approcher d'autant plus près de cette valeur que l'échantillon a une structure cristalline plus parfaite, donc que le traitement thermique est plus efficace mais aussi évidemment que le polymère est moins ramifié. En recuisant totalement un échantillon de Marlex, on aboutit à une courbe v (T) dont la zone de fusion est réduite à 3 ou 4 degrés et qui conduit à $T_{f_o} = 136{,}5°$ C. A partir de ce traitement, nous avons du reste montré ailleurs ([33]) que l'on peut retrouver par le calcul la valeur de $T_{f_o} = 137{,}5°$ C.

2. Influence des paramètres moléculaires.

Si la valeur théorique T_{f_o} peut être approchée par un traitement judicieux pour des homopolymères linéaires ou quasilinéaires comme le polyméthylène ou le Marlex, il n'en est plus de même pour les polymères ramifiés dont les températures de fusion sont nettement inférieures à T_{f_o} (plus de 20° C pour le Plastylène) meme après recuit total de l'échantillon. Il faut voir là l influence des ramifications et de la présence d une quantité non négligeable de matière amorphe qui réduisent les attractions intermoléculaires. On peut en considérant les échantillons ramifiés comme des copolymères d'unités CH_2 et de groupes CH_3 calculer la valeur maxima T_{f_1} qu ils peuvent atteindre au moyen de la théorie thermodynamique statistique de FLORY ([8]).

Elle permet en effet d'écrire :

$$\frac{1}{T_{f_1}} - \frac{1}{T_{f_o}} = - \frac{R}{\Delta H_u} \quad \text{Ln } X_{CH_2} \qquad \text{(III,5)}$$

où les températures sont exprimées en degrés Kelvin, X_{CH_2} représente la fraction molaire de CH_2, égale en l'occurence à 1 - CH_3 / 100 CH_2 et ΔH_u la chaleur de fusion par unité de CH_2 (765 cal/CH_2). En toute rigueur, les valeurs ainsi calculées (1ère colonne - tableau IX) se rapportent à des échantillons en équilibre ; en fait, on constate que les valeurs de T déterminées expérimentalement après recuit total en sont extrêmement proches pour les échantillons de Ziegler, ce qui confirme l'efficacité de ce traitement :

	T_{f_1}° C d'après III,5	T_f°C recuit total
Plastylène	120,4	113,5
Ziegler M 50	133,7	133,0
« 140	135,5	134,0
« 149	128,9	128,0

Tableau IX

Dans le cas du Plastylène, la différence entre la température de fusion théorique et celle déterminée après recuit total reste importante : nous verrons plus loin que la grande proportion de matière amorphe des échantillons de haute pression nuit à l'efficacité des traitements thermiques sur le réarrangement de leur structure.

Il est intéressant enfin de remarquer que dans le domaine des taux de ramification correspondant à nos échantillons, on peut exprimer les valeurs de T_{f_1} calculées d'après (III,5) comme une fonction linéaire de CH_3 / 100 CH_2 par la relation empirique :

$$T_{f_1} = 138,3 - 4,3. \frac{CH_3}{100\ CH_2} \qquad \text{(III,6)}$$

où T_{f_1} est exprimé en degrés centigrades.

L'équation (III,3) lui est identique aux valeurs des constantes près ; dans le cas du recuit total, elles sont respectivement de 137 et 4,5 au lieu des 138,3 et des 4,3 théoriques.

Cette discussion permet de mettre en évidence trois types de températures de fusion que nous distinguerons dans la suite par des symboles différents. A un traitement thermique et à un échantillon est associée une température de fusion T_f. On peut définir ensuite la température limite T_{f_1} obtenue pour cet échantillon quand l'équilibre est atteint ; elle ne dépend plus que de la nature de l'échantillon. Enfin, le polyéthylène idéal linéaire et parfaitement cristallisé est caractérisé par une valeur supérieure à toutes les précédentes, soit $T_{f_o} = 137,5°$ C, comme nous l'avons dit ci-dessus.

PARAGRAPHE 2. - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA STRUCTURE SEMI-CRISTALLINE.

CALCUL DU TAUX DE CRISTALLINITE - VARIATIONS AVEC LA TEMPERATURE.

A - DISCUSSION DES PARAMETRES ADOPTES

Nous avons défini dans le chapitre II l'équation qui relie, sous réserve de certaines hypothèses, le volume spécifique au taux de cristallinité soit :

$$v = xv_c + (1 - x)\, v_1$$

La mesure expérimentale de v_c et v_1 est impossible à toutes les températures en l'absence d'échantillons entièrement cristallins ou entièrement amorphes ; il est donc nécessaire de justifier leur choix.

1. Volume spécifique de la fraction amorphe.

En nous basant sur la similitude des clichés de diffraction aux rayons X du polyéthylène liquide, des n-paraffines à l'état fondu et de la fraction amorphe du polyéthylène semi-cristallin, [53] nous avons supposé qu'il n'existait aucune différence fondamentale de structure entre ces trois états. Ceci revient à considérer que l'équation (III, 2) qui traduit les variations de v au-dessus de T_f est valable pour toute température T comprise entre Tg et T_f et que l'extrapolation de la droite représentant III,2 en-dessous de T_f permet d'obtenir v_1 à toute température. Nous avons donc calculé v_1 par la relation :

$$v_l = 1{,}170 + 9{,}0.10^{-4} (T - 25) \qquad \text{(III, 2b)}$$

où v_l est exprimé en cm3/g et T en °C.

On notera à ce propos que la valeur de v_l à 25° C soit 1,170 cm3/g concorde avec les valeurs couramment admises mais surtout que la relation (III 2b) est très voisine de l équation proposée par SAKURADA et NAKAJIMA (42) pour le volume spécifique à l'état fondu d'une n-paraffine comportant N atomes de Carbone :

$$v_l = 1{,}143 + 8{,}9.10^{-4} T + \frac{1}{(0{,}5 - 11.10^{-4} T)} \cdot \frac{1}{N} \qquad \text{(III, 7)}$$

qu'on peut encore écrire si l'on suppose N infini :

$$v_l = 1{,}1652 + 8{,}9.10^{-4} (T - 25) \qquad \text{(III, 7b)}$$

Il convient cependant de remarquer que nombre d'auteurs (43) (46) estiment qu'il y a une différence de structure entre la fraction amorphe du polymère semi-cristallin et le polymère fondu. Dans la première en effet, les chaînons n'auraient pas la même liberté pour diffuser que dans le deuxième puisque leurs extrémités sont insérées dans la partie cristalline ; la présence de cristallites entraînerait donc une restriction du volume amorphe qui serait alors systématiquement inférieur aux valeurs calculées par (III, 2b). Une théorie en ce sens (46) qui postule une variation quadratique du volume amorphe avec la température montre au demeurant que l'erreur commise en extrapolant (III 2) n est pas assez importante pour expliquer les différences obtenues par divers auteurs sur un même produit différences attribuables sans conteste à une mauvaise définition du volume cristallin.

2. *Volume spécifique de la fraction cristalline*

a) Valeur absolue de v_c à 25° C.

Le calcul de v_c en valeur absolue suppose la connaissance des dimensions de la cellule élémentaire du polyéthylène que seule la diffraction aux rayons X permet de déterminer. De nombreux auteurs ont adopté les résultats de BUNN et ALCOCK (51) qui ont déterminé pour les dimensions de la cellule orthorhombique du polyéthylène les distances axiales a = 7,40 Å, b = 4,93 Å et c = 2,534 Å, ce qui conduit en admettant l existence de 4 atomes de Carbone dans cette cellule à une valeur v_c = 1,000 cm3/g à 25° C.

Des travaux plus récents ([52]) ([53]) de diffraction électronique ont révélé cependant une variation des dimensions de la cellule unitaire, donc de v_c avec CH_3 / 100 CH_2 et les valeurs adoptées par CHARLESBY ([53]) par exemple vont de 1,0105 cm3/g pour le Marlex à 1,015 cm3/g pour un Alkathène de haute pression.

La valeur de BUNN et ALCOCK semble manifestement trop faible : nous nous en sommes convaincus en calculant à partir d'elle la valeur de v_l à 25° C d'un échantillon de polyméthylène pour lequel nous avons admis avec un maximum de vraisemblance $0,95 < x < 1$. On obtient ainsi $v_l = 1,400$ cm3/g, valeur qui est nettement absurde puisque supérieure à celle du polymère fondu à 175° C.

Devant l'incertitude de ces résultats et n'ayant pas eu nous même l'occasion d'effectuer des déterminations directes de v_c, nous resterons dans le cadre d'une analogie avec les n-paraffines en adoptant la valeur de v_c calculée pour une chaine de longueur infinie ([42]) soit $v_c = 1,0255$ cm3/g à 25° C.

b) Coefficient de dilatation cubique

Dans la discussion sur les températures de transition, nous avons vu que $[\alpha]_c$ était égal à 3.10^{-4} cm3/g/°C.

Nous avons donc utilisé pour calculer v_c l'équation :

$$v_c = 1,0255 + 3.10^{-4} (T - 25) \qquad (III,8)$$

où v_c est exprimé en cm3/g et T en degrés centigrades.

B - VARIATIONS DU TAUX CRISTALLIN

Vu la relation particulièrement simple qui lie le volume spécifique au taux de cristallinité on pourrait reprendre en utilisant cette nouvelle variable tous les résultats que nous avons déjà énoncés. Cela serait fastidieux aussi n'insisterons nous dans l'analyse des résultats que sur les points que cette nouvelle représentation permet de mettre en évidence.

1. Résultats.

a) La figure 19 qui représente les variations de x pour les échantillons P Z et M après trempe indirecte n'est en fait qu'une transcription de la figure 14. On y remarque que la cristallinité atteint pour les trois polymères une valeur limite x_m à une température T_m supérieure à Tg d'autant plus élevée que l'échantillon est moins ramifié. Les

valeurs de x_m et de T_m des différents échantillons qui sont présentées dans le tableau X confirment la généralité de ce résultat.

On notera que les valeurs des deux premières colonnes sont identiques dans le cas du Marlex à celles obtenues pour les mêmes traitements par Résonance paramagnétique nucléaire ([35]), ce qui justifie encore notre méthode de calcul du taux de cristallinité.

L'influence du traitement thermique sur les valeurs de x_m et de T_m apparaît nettement sur la fig. 20 relative au Marlex et dansles colonnes 2 et 3 du tableau X. Ces deux paramètres augmentent lorsque l'efficacité du traitement croît, c'est-à-dire lorsqu'on se rapproche de la structure des n-paraffines pour lesquelles $x_m = 1$ et $T_m = T_{f_o}$.

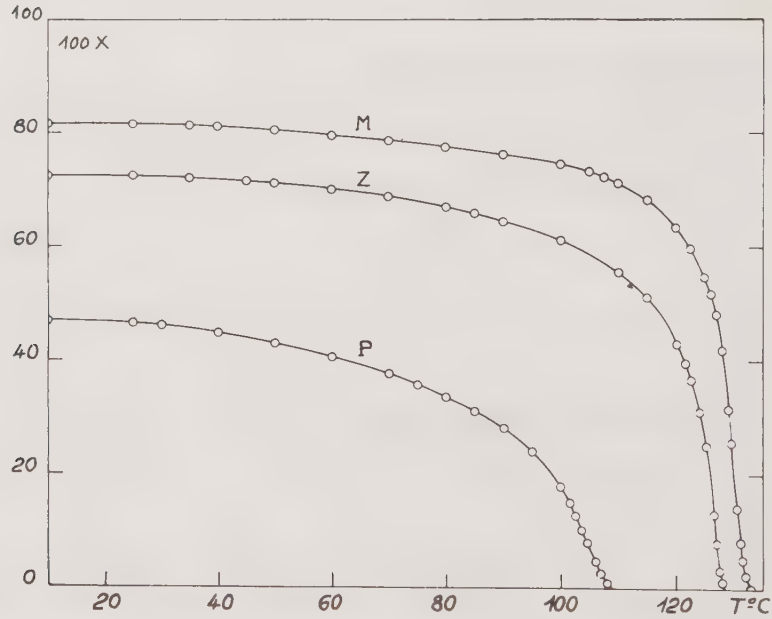


Figure 19 - Variations du taux de cristallinité avec la température (trempe indirecte)

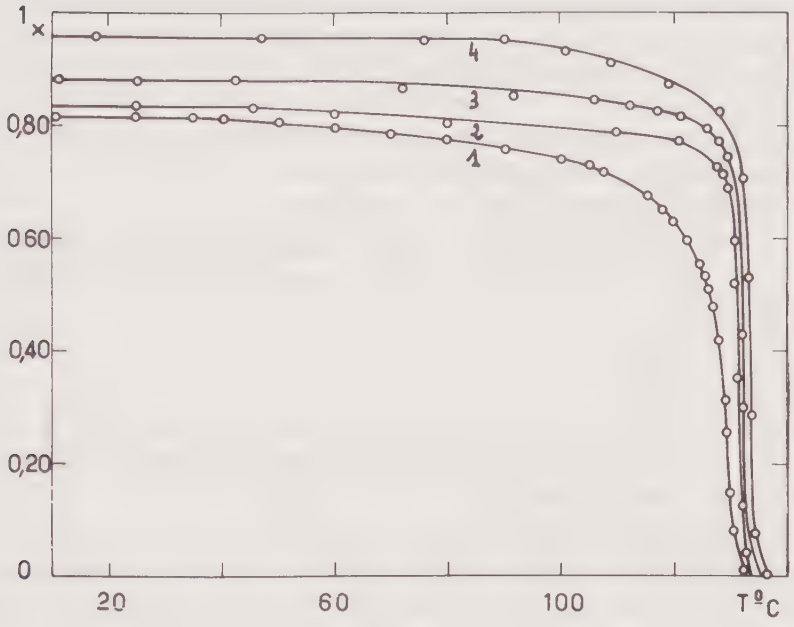


Figure 20 - Variations de la cristallinité avec la température - Marlex 50 - 1. Trempe indirecte - 2. Trempe tempérée - 3. Trempe lente - 4. Recuit total.

	Trempe indirecte		Trempe indirecte lente		Recuit total	
	T_m °C	x_m	T_m °C	x_m	T_m °C	x_m
Plastylène	0	0,49			10	0,51
Ziegler 149	20	0,68	25	0,76		
Ziegler M 50	30	0,72	40	0,83	55	0,85
Ziegler 140	40	0,74	50	0,84	65	0,86
Marlex 50	50	0,82	60	0,93	90	0,96

Tableau X

b) Le taux de cristallinité décroît à partir de x_m d'une manière continue ; ses variations sont faibles aux basses températures, particulièrement pour les échantillons de basse pression dans lesquels la quasi-totalité de la matière cristalline disparaît dans un intervalle restreint de température. On voit en effet (fig. 19) qu'entre T_f et $T_f - 15$, x_m diminue de 85 % pour le Marlex, de 75 % pour le Ziegler et de 50 % seulement pour le Plastylène.

Il va de soi que ces proportions ne sont valables que pour le traitement considéré et qu'un traitement plus efficace restreint encore l'intervalle de fusion.

2. *Discussion*

Le problème de l'existence de plusieurs valeurs de la cristallinité limite x_m suivant la nature de l'échantillon et le traitement thermique est intimement lié aux variations de T_f avec les mêmes facteurs et peut se discuter de façon identique.

De même que pour T_f, on associera en effet à chaque traitement thermique, une valeur limite de la cristallinité x_m qui augmente lorsque l'efficacité du traitement croît pour tendre vers une valeur x_{m_l} inaccessible expérimentalement et qui ne dépend plus que de la nature du polymère, particulièrement de ses ramifications. Le paramètre x_{m_l} comme T_{f_l} ne peut etre atteint car il ne faut pas perdre de vue que x est fonction à la fois de T et de t et que dans ces conditions $x_{m_l} = x\ (T\ \infty)$. Cependant la valeur théorique ultime de x_{m_l} soit x_{m_o} est, contrairement à T_{f_o} connue sans ambiguité : c est celle d une paraffine entièrement cristallisée soit $x_{m_o} = 1$.

Si x_{m_l} qui correspond à un état d'équilibre ne peut etre évalué avec certitude un traitement efficace comme le recuit total permet de s'en approcher. De plus l'existence d'états de pseudo équilibre suggérés par l'étude de la cinétique de cristallisation permet de raisonner valablement sur les valeurs de x_{m_l} correspondant à différents échantillons pourvu qu'ils aient subi le même traitement.

La température T_m dont les variations sont liées à celles de T_f et de x_m, n'est en fait que ce que nous avons appelé précédemment la transition à 30 - 80° C ; elle marque le début de la diminution de x_c donc celui de la fusion des cristallites. Il est logique d'admettre que ceux-ci passant dans la phase amorphe perturbent celle-ci d'où l'augmentation des mouvements des chaînons que nous y avons supposée.

DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DES LONGUEURS DES CRISTALLITES.

A - THEORIE

Dans ce paragraphe nous déterminerons la distribution des longueurs et la longueur moyenne des cristallites à partir des courbes x (T) ; nous nous appuierons pour cela sur les résultats relatifs aux échantillons P Z et M (figure 19) que nous généraliserons ensuite à d'autres échantillons.

1. Expression mathématique de x (T)

Si l'on pose $\Delta T = T_f - T$ on peut représenter les variations de x avec ΔT par l'équation proposée par UBERREITER et ORTHMANN (44)

$$\text{Ln}\left(1 - \frac{x}{x_m}\right) = \text{Ln}\left(A - B\Delta T\right) \qquad \text{(III. 9)}$$

Le coefficient A est variable d'un polymère à l'autre (tableau XI) alors que B est pratiquement indépendant de sa nature ($B \sim 3.6.10^{-2}/°C$).

Cette équation n'est cependant vérifiée que pour des températures T comprises entre T_m et $T_f - 15°$ C.

Pour des températures plus élevées, c'est à dire dans l'intervalle de fusion défini par $0 < \Delta T < 15°$ C où est localisée la majeure partie des variations de x nous avons constaté (fig. 21) que la relation

$$\text{Ln}\ \frac{x}{x_m} = \text{Ln}\left(a - \frac{b}{\Delta T}\right) \qquad \text{(III. 10)}$$

permet une bonne représentation des courbes expérimentales. Le paramètre a est voisin de l'unité et le paramètre b (tableau XI) qui caractérise l'intervalle de fusion décroît lorsque le taux de cristallinité limite de l'échantillon augmente.

2. Recherche des fonctions de distribution.

Pour déduire de ces courbes la longueur des cristallites nous avons été amenés à faire les hypothèses simplificatrices suivantes :

a) Les accidents de structure de la chaîne (ramifications - bouts de chaîne etc..) sont localisés dans la fraction amorphe du polyéthylène, ce qui revient à dire que les cristallites sont uniquement formés de groupements CH_2.

b) L ensemble des chaînons cristallins est assimilable à un mélange de n-paraffines de longueurs différentes, hypothèse qui permet d'expliquer la diminution de x lorsque T croît par la fusion de chaînons de longueurs croissantes. Ceci revient à supposer qu'un cristallite dont la longueur est donnée par le nombre N de groupes méthylène qu'il contient, passe à l'état liquide à une température T qui est justement celle où fond la n-paraffine dont le squelette renferme N atomes de Carbone.

Nous admettrons donc que T et N sont liés par la relation de KING et GARNER ([50]) modifiée de façon à tenir compte de la valeur limite $T_{f_o} = 137,5°$ C soit :

$$T = \frac{611,3\,N - 1750}{1,491\,N + 4,04} \qquad \text{(III, 4b)}$$

où T est exprimée en degrés KELVIN.

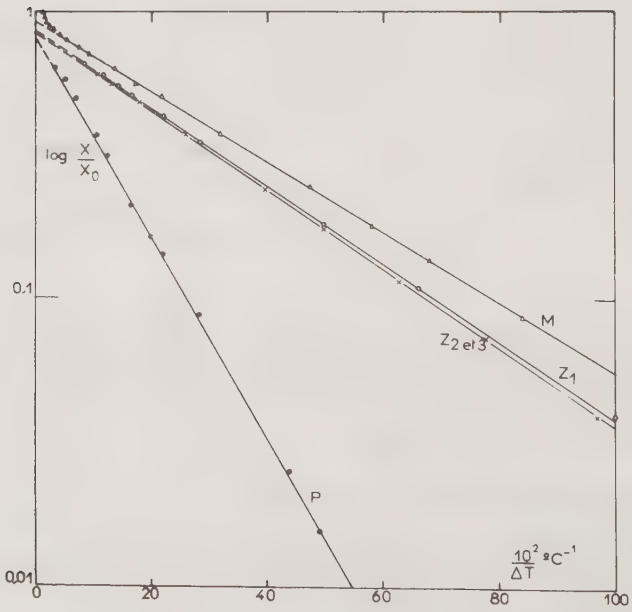


Figure 21 - Variations de x / x_m en fonction de $1/\Delta T$ - Z_1 Ziegler trempe indirecte - Z_2 Ziegler, trempe tempérée - Z_3 Ziegler, trempe lente.

Comme la cristallinité du polyéthylène varie de x_m à o lorsque la température croît de T_m à T_f, la relation (III, 4b) définit les limites de N soit N_m et N_f (tableau XI)

	Plastylène	Ziegler M50	Marlex
A	0,83	0,45	0,23
a	0,9	0,9	1
b °C	8,5	4	3
N_m	12	18	21
N_f	80	340	1080

Tableau XI

En combinant dans leurs domaines de validité respectifs les relations (III, 9) et (III, 10) avec la relation (III, 4b), on peut déterminer les variations de la variable réduite $z = x/x_m$ en fonction de N. On aboutit ainsi à :

$$z(N) = 1 - A \exp\left[\frac{5070\ B\ (N_f - N)}{(1{,}491\ N_f + 4{,}04)\ (1{,}491\ N + 4{,}04)}\right] \qquad (III, 11)$$

dans l'intervalle de température compris entre T_m et T_f -15° C, et

$$z(N) = a \exp\left[\frac{b\ (1{,}491\ N_f + 4{,}04)\ (1{,}491\ N + 4{,}04)}{5070\ (N_f - N)}\right] \qquad (III, 12)$$

entre T_f -15 et T_f.

On peur également déterminer les valeurs particulières de z (N) à partir des courbes expérimentales x (T) (fig. 20) par un changement de variable défini par la relation (III, 4b).

La quantité C (N) = -dz/dN représente la diminution de cristallinité dz qui résulte de la fusion des chaînons dont la longueur est comprise entre N et N + dN. La courbe C (N) traduit donc la distribution en poids des longueurs des chaînons n-paraffiniques constituant d'après notre hypothèse les cristallites. On remarquera que la dérivation graphique de la courbe z (N) conduit à des résultats très voisins mais elle est peu précise dans la zone de fusion, ce qui justifie l'emploi des relations (III, 11) et (III, 12). On passe facilement

de la distribution en poids C (N) à la détermination en nombre correspondante W (N) = C (N) / N.

Comme les relations utilisées impliquent que :

$$\int_{N_m}^{N_f} C(N)\ dN = 1 \qquad \text{(III, 13)}$$

l'aire de la courbe représentative de W (N) mesure l'inverse du degré de polymérisation moyen en nombre des chaînons cristallins soit :

$$\overline{N_c} = \frac{\int_{N_m}^{N_f} C(N)\ dN}{\int_{N_m}^{N_f} W(N)\ dN} = \frac{1}{\int_{N_m}^{N_f} W(N)\ dN} \qquad \text{(III, 14)}$$

B - RESULTATS.

1. Echantillons P, Z et M.

Les figures 22 et 23 représentent les courbes C (N) et W (N) obtenues pour les échantillons P et M en dérivant par rapport à N les relations (III. 11) et (III 12) : elles sont bimodales et ont des maxima plus ou moins accusés.

La transformation des courbes de distribution C (N) en W (N) accentue les maxima relatifs aux chaînons courts (N $\simeq$ 25) alors que les maxima relatifs aux longs chaînons perdent de leur importance ou disparaissent même complètement (Marlex). Il est intéressant de constater que la longueur des chaînons les plus fréquents correspondant aux maxima de W (N) est aussi réduite, nous en donnerons plus loin une explication.

L'aire de la courbe W (N) permet de calculer la longueur moyenne des cristallites $\overline{N_c}$ d'après la relation (III, 14), les valeurs de ce paramètre sont rassemblées dans le tableau XII.

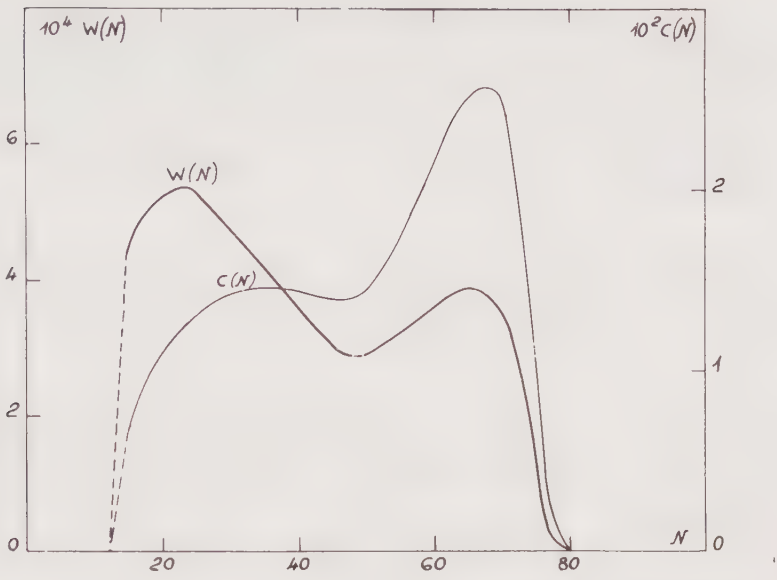


Figure 22 - Distribution en poids et en nombre des cristallites dans le Plastylène 4F

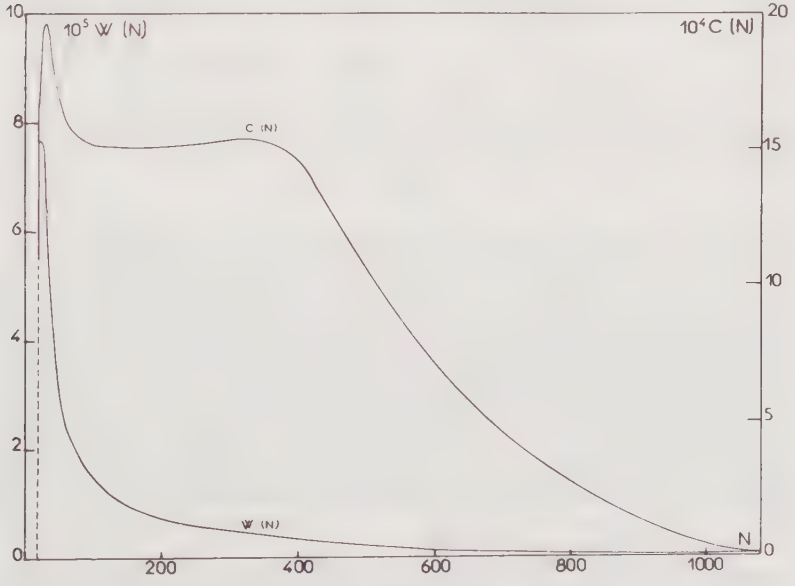


Figure 23 - Distribution en poids et en nombre des cristallites dans le Marlex 50

De même, on peut déterminer le nombre moyen $\overline{N_a}$ des groupes constituant la fraction amorphe de l'échantillon $1 - x_m$ puisque nous considérons la chaîne du polyéthylène comme une succession alternée de cristallites et de segments amorphes. Dans une chaîne donnée, le nombre de cristallites et des domaines amorphes est évidemment le même et en écrivant le bilan de composition de l'échantillon de cristallinité x_m, on obtient :

$$\frac{\overline{N_a}}{\overline{N_c}} = \frac{1 - x_m}{x_m} \qquad \text{(III, 15)}$$

		$\overline{N_c}$	$\overline{N_a}$	$\overline{N}$	$\overline{L}$ Å
Plastylène	Trempe indirecte	42	42	84	53
	Recuit total	48	35	83	61
Ziegler M 50	Trempe indirecte	110	42	152	140
	Trempe tempérée	115	35	150	146
	Trempe lente	130	23	153	165
Ziegler 140	Trempe indirecte	135	39	174	170
Marlex 50	Trempe indirecte	185	41	226	235
	Recuit total	210	20	230	270
Fraction Ziegler 51 $\overline{M_w} = 7000$		240	10	250	300

Tableau XII

2. *Influence des paramètres moléculaires et de l'histoire thermique.*

La figure 24 montre les courbes de distribution W (N) du Ziegler pour différents traitements thermiques. Les remarques précédentes restent valables au sujet de la disparition du deuxième maximum, mais il est curieux de constater que le maximum de W (N) se produit toujours à peu près pour la même valeur de N, bien que sa valeur soit plus faible. Les différentes valeurs de $\overline{N_a}$ et $\overline{N_c}$ déterminées comme ci-dessus sont présentées dans le tableau XII. On peut faire à leur sujet les remarques suivantes :

a) L'efficacité accrue d'un traitement entraîne une augmentation de $\overline{N_c}$ et une diminution de $\overline{N_a}$ mais il est assez remarquable de constater que :

b) La somme $\overline{N} = \overline{N_c} + \overline{N_a}$ qui définit la «période moyenne» de la succession des régions amorphes et des cristallites est constante pour un même polymère. D'après (III, 15) on a en effet :

$$\overline{N} = \overline{N_a} + \overline{N_c} = \frac{\overline{N_c}}{x_m} = c^{te} \qquad \text{(III, 16)}$$

Cette relation traduit le fait que la cristallinité limite d'un échantillon obtenu par un traitement thermique quelconque ne dépend que de la longueur moyenne des cristallites formés durant ce traitement.

c) On peut calculer la longueur moyenne des cristallites $\overline{L}$ mesurée en Angtröms à partir de $\overline{N_c}$. Il suffit en effet d'écrire :

$$\overline{L} = (\overline{N_c} - 1) \cdot 1{,}54 \cdot \sin 56° \qquad \text{(III, 17)}$$

Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau XII.

C - DISCUSSION.

1. Maxima des courbes de distribution.

On peut expliquer la faible valeur de N correspondant aux maxima des courbes de distribution en nombre W (N) de la manière suivante :

D'après nos hypothèses, les chaînons linéaires se groupent pour former une organisation cristalline homogène que nous avons caractérisée par sa longueur N dans une direction de l'espace, les deux autres dimensions n'étant pas définies. Une telle structure représente un état d'équilibre stable, qui est très peu probable par suite de la dispersion spatiale des chaînons N dans toute la masse de l'échantillon. C'est pourquoi on ne peut pratiquement jamais obtenir un équilibre thermodynamique (caractérisé par un volume stable à $T < T_f$) avec le polyéthylène semi-cristallin dont le volume évolue constamment en fonction du temps.

Au cours du refroidissement de T_1 à T_o, lorsque l'on passe par la température T qui correspond à la fusion des chaînons de longueur N, deux cas peuvent se présenter selon la taille des chaînons voisins N' :

a) Si $N' > N$ le chaînon N entre dans une organisation cristalline ;

b) Si $N' < N$ la cristallisation ne peut avoir lieu qu'à une température plus basse qui correspond à la température de fusion T^1 des chaînons N . Dans ce cas le chaînon N reste surfondu jusqu'à T^1 où il ne se cristallise alors que sur une longueur N'. Ce deuxième processus

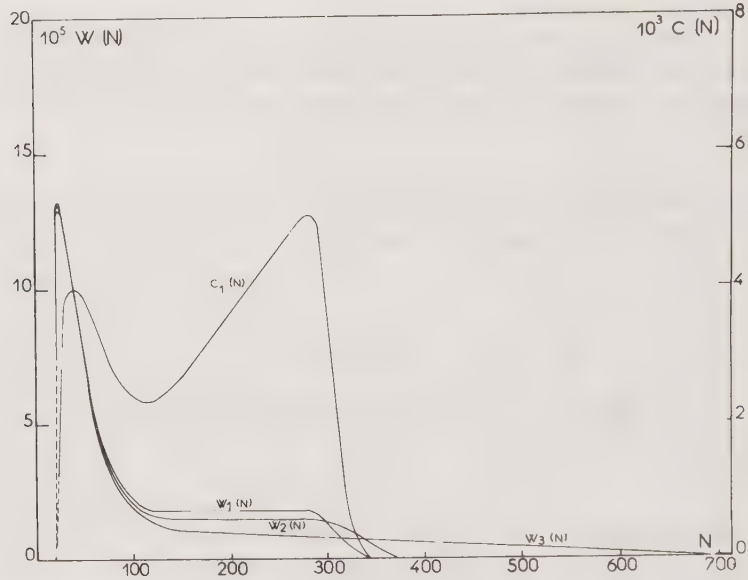


Figure 24 - Distribution en poids et en nombre des cristallites dans le Ziegler M50. W_1 (N) . Après trempe indirecte - W_2 (N) Après trempe tempérée - W_3 (N) Après trempe lente.

perturbe la distribution réelle des chaînons linéaires en accentuant la fréquence des chaînons courts. La fréquence maxima des chaînons courts s'explique par le nombre relativement important des chaînons surfondus au cours du refroidissement. Ce nombre est d'autant plus grand que le refroidissement est plus rapide. On constate, en effet, (fig. 24) que les trempes de plus en plus lentes favorisent la cristallisation de longs chaînons et réduisent la fréquence des chaînons courts.

2. *Longueur des cristallites et taux de ramification.*

Le concept de la succession alternée de régions amorphes et de cristallites que nous avons employé permet d'étudier le rôle des

ramifications comme inhibiteurs de cristallisation s'il ne permet de déterminer dans tous les cas avec exactitude la quantité CH_3 / 100 CH_2.

a) Si l'on admet que chaque région amorphe formée de $\overline{N_a}$ groupes méthylène comprend nécessairement au moins une ramification, donc un groupe CH_3, la fréquence minima de ces ramifications est 1 / $\overline{N}$ soit x_m / $\overline{N_c}$.

Nous avons porté dans le tableau XIII les valeurs de cette quantité ainsi que les valeurs de CH_3 / 100 CH_2.

	$1/\overline{N}$	CH_3 / 100 CH_2
Plastylène	1,2	4,2
Ziegler M 50	0,7	1,1
Ziegler 140	0,6	0,7
Marlex	0,45	0,35

Tableau XIII

La comparaison de ces valeurs montre que si dans le cas d'échantillons peu ramifiés (Marlex - Ziegler 140), notre théorie donne des résultats concordants avec les valeurs tirées de la spectographie I.R., il n'en est plus de même pour des échantillons très ramifiés (Plastylène). Il semble logique d'admettre dans ce cas qu'il y a plus d'une ramification dans une région amorphe de $\overline{N_a}$ groupes CH_2. En supposant en effet qu'il y en a 3,5 par région amorphe du Plastylène et 1,5 dans celle du Ziegler M50, on retrouve les valeurs de CH_3 / 100 CH_2. Cette hypothèse revient du reste à traduire le fait évident que plus un polyéthylène est ramifié, plus la probabilité de trouver plusieurs ramifications dans un même nombre $\overline{N_a}$ de groupes méthylène de la région amorphe est grande.

b) Une autre conséquence de notre analyse est la possibilité de déterminer le nombre de groupes CH_2 dont la cristallisation est inhibée par la présence d'une ramification. Comme le nombre de ramifications présentes dans une région amorphe de longueur $\overline{N_a}$ est invariant et que $\overline{N_a}$ diminue avec l'efficacité du traitement thermique, il va de soi que le nombre de CH_2 empêchés de cristalliser diminue lorsque le

traitement croît en efficacité. Ce résultat ne fait qu'anticiper sur ceux du chapitre suivant où nous montrerons précisément que l'efficacité du traitement thermique s'évalue par la quantité de matière recristallisée aux dépens de la fraction amorphe. Suivant le polymère et le traitement pratiqué, une ramification perturbe la cristallisation de 10 à 40 groupes CH_2, le nombre de ces groupes étant d'autant plus grand que le polymère est plus cristallin. Ces valeurs sont en bon accord avec celles calculées par DOLE et ses collaborateurs ([55]) à partir de polyéthylènes irradiés.

3. *Longueur moyenne des cristallites.*

Le modèle structural particulièrement simple proposé par nous ne rend pas compte de l'organisation latérale des cristallites et ne détermine leur longueur que dans la direction de la chaîne moléculaire. Or les longueurs $\bar{L}$ mesurées en Angströms que nous avons trouvées et qui sont comprises entre 50 et 270 Å sont assez notablement inférieures aux valeurs généralement calculées à partir des rayons X ([56]) ([57]) soit 180 à 400 Å.

Il est donc difficile d'attribuer à ces longueurs une signification physique précise ; nous verrons cependant à la fin de ce travail qu'il est possible d'en suggérer une interprétation à partir des résultats obtenus par cristallisation du polyéthylène en solution diluée.

CHAPITRE IV.

VARIATIONS ISOTHERMES DES PARAMETRES STRUCTURAUX CINETIQUES DE CRISTALLISATION.

Au cours de ces dernières années, l'application de méthodes optiques au problème de la cristallisation des hauts polymères a permis de mettre en évidence la complexité et la richesse morphologique des structures et des textures semi-cristallines obtenues par cristallisation à partir de l'état fondu ou d'une solution diluée. L'étude cinétique de leur formation a cependant à peine été ébauchée car la quasi totalité des travaux effectués sont interprétés par leurs auteurs au moyen des théories équivalentes d'AVRAMI ([58]), d'EVANS ([59]) et de MORGAN ([60]). Or, il est manifeste, et nous le montrerons au cours de cette étude, que l'application de ces théories est limitée au cas des homopolymères linéaires et que, même alors, l'accord entre la théorie et l'expérience n'est véritablement satisfaisant que dans le stade initial du phénomène.

Nous avons donc cherché, à partir des résultats expérimentaux à formuler une expression capable de rendre fidèlement compte de l'évolution isotherme de la structure et applicable à diverses cinétiques.

Nous avons établi cette équation en nous fondant sur les résultats de la recristallisation obtenue par trempe indirecte, traitement que personne n'avait étudié avant KOVACS([29]), précisément parce que les théories précitées ne s'y appliquaient pas.

PARAGRAPHE 1 - LA RECRISTALLISATION

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A- DESCRIPTION PHENOMELOGIQUE DE LA RECRISTALLISATION

Les figures 25, 26 et 27 représentent les courbes obtenues après trempe indirecte pour les échantillons P, Z et M : on y a porté les variations de x en fonction du logarithme du temps t, échelle imposée par la longue durée du processus. L'origine des temps correspond à l'instant où le dilatomètre est placé dans le thermostat à T° C. On peut évaluer à 1 minute environ le temps t_e nécessaire à la

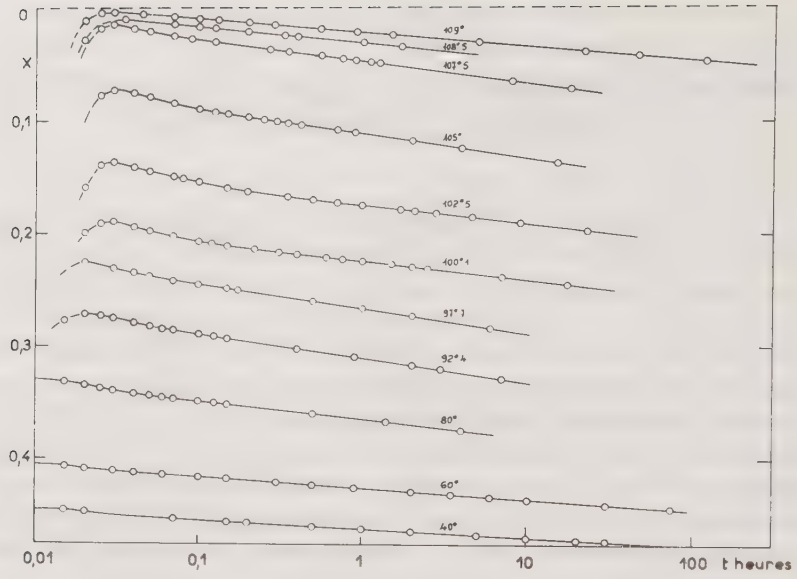


Figure 25 - Isothermes de trempe indirecte du Plastylène 4F

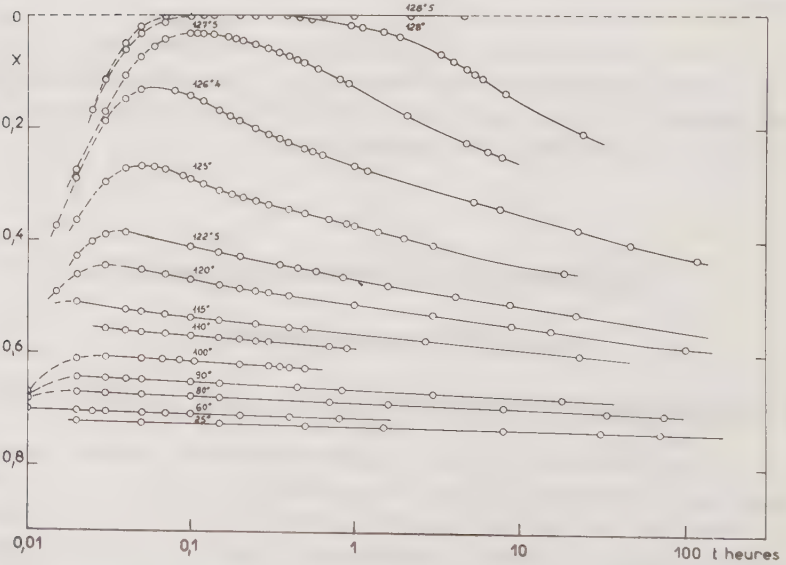


Figure 26 - Isothermes de trempe indirecte du Ziegler M50

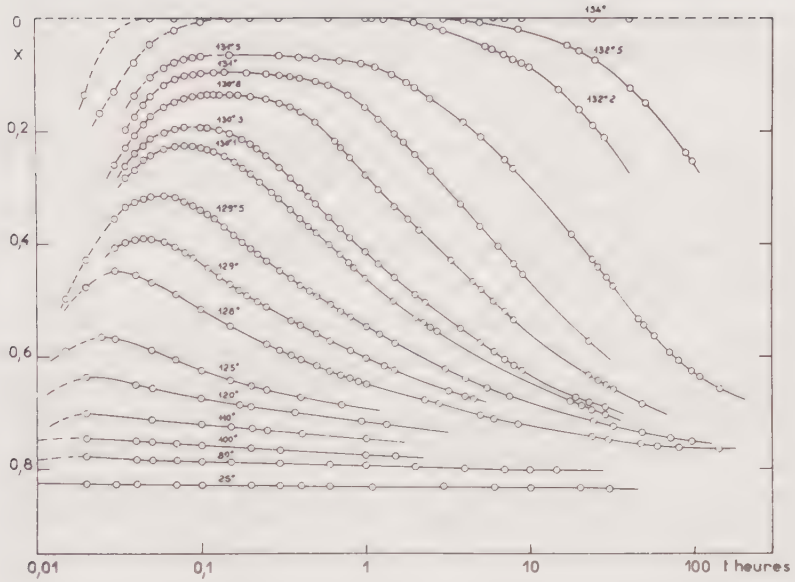


Figure 27 - Isothermes de trempe indirecte du Marlex 50

mise en équilibre thermique de l'échantillon à T. Dans la zone de fusion cependant (T_f -15 < T < T_f) cette mise en équilibre est plus lente et peut atteindre 3 minutes par suite du supplément de calories nécessaire à la destruction de l'organisation cristalline primitive obtenue à 25° C après trempe.

1. On remarquera que toutes les courbes des figures 25, 26 et 27 passent par un maximum - plus ou moins prononcé - auquel correspond une valeur minima du taux cristallin x_o (T, t_m) qui marque l'égalité des vitesses de deux processus antagonistes : (a) la disparition partielle de l'organisation cristalline initiale, appelée «fusion partielle» et (b) la formation d'une nouvelle structure compatible avec la température T que nous appelons «recristallisation».

a) La fusion partielle, d'autant plus importante que la température T est plus élevée coincide généralement avec la période d'établissement de l'équilibre thermique t_e. Cependant dans la zone de fusion des échantillons de basse pression (Z et M) ce maximum n'est atteint qu'au bout d'un temps t_m plus long que t_e. On doit donc admettre dans ce cas que la disparition des régions de forte organisation qui correspondent à des valeurs élevées de la longueurdes

n-paraffines équivalentes, n'est pas instantanée et présente un certain retard par rapport à l'établissement de l'équilibre des températures.

L'égalité des vitesses qui se prolonge d'autant plus que x_o (T. t_m) est plus proche de zéro, donne naissance à des paliers , et il en résulte l'impossibilité expérimentale, déjà signalée, de déterminer la température de fusion limite pour laquelle le palier x_o (T_{f_1}) se prolonge indéfiniment.

b) Lorsque la vitesse de formation de la nouvelle structure, plus stable à T, l'emporte sur celle de la «fusion,» la «recristallisation» se manifeste par l'augmentation de x. Il est clair, cependant, que la compétition entre ces deux phénomènes persiste encore quelque temps, la preuve en est la prolongation du «palier» lorsque x_o tend vers zéro, avant que la recristallisation puisse être considérée comme seule opérante. Il n'est donc pas étonnant que le début de ces isothermes particulières montre quelques anomalies expérimentales dont nous ne tiendrons pas compte.

2. Les trois familles d'isothermes des figures 25, 26 et 27, ne se coupent pas, elles doivent donc vérifier une relation univoque entre les trois variables x, T et t, qui est l'équation générale de la recristallisation :

$$f(x, T, t) = 0 \qquad (IV, 1)$$

On remarquera, en outre, que les diverses isothermes sont superposables avec une bonne approximation sur une partie de leur longueur par simple translation le long de l'axe de log t, comme le montre la «courbe maîtresse» de la figure 28 obtenue avec les isothermes de la figure 27. Il en résulte que la cristallinité x doit être fonction d'une variable $y = \log t + \theta (T)$, où la fonction $\theta (T)$ mesure, à une constante près, la translation nécessaire le long de l'axe logarithmique des temps pour superposer une isotherme observée à T à celle qui correspond à une température de référence arbitrairement choisie, (130,8° C dans le cas de la figure 28). Dès lors x n'est plus qu'une fonction de la variable y, et l'on peut écrire (IV, 1) sous la forme :

$$x = \varphi [\log t + \theta (T)] = \varphi (y) \qquad (IV, 2)$$

Par différentiation on obtient :

$$dx = \varphi' (y)\ dy \qquad (IV,3)$$

a) A température constante $dy = d \log t$ et

$$\left(\frac{\delta x}{\delta \log t}\right)_T = \beta_x \qquad (IV,4)$$

Le paramètre β_x n'est autre que la tangente des isothermes de recristallisation représentées en coordonnées semi-logarithmiques (fig. 25 - 27). L'indice x rappelle que cette tangentene dépend que de la variable x, y étant liée à x par la relation (IV,3).

b) A temps constant, on a de même $dy = \theta' (T)\, dT = d\theta$ et

$$\left(\frac{\delta x}{\delta \theta}\right)_t = \gamma_x \qquad (IV,5)$$

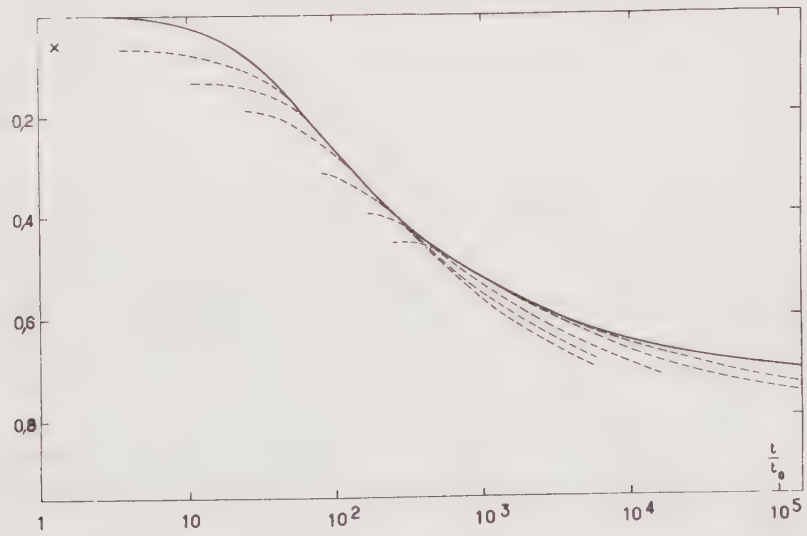


Figure 28 - Courbe maîtresse résultant de la superposition des isothermes du Marlex 50
En pointillés : parties non superposables.

où γ_x n est autre que la pente des «isochrones» de x étudiées au chapitre précédent. On peut donc accéder à la relation (IV 2) en analysant la variation de pente des isochrones et celle des isothermes. C'est ce que nous avons fait dans ce qui suit.

3. Aux basses températures (T $\lesssim$ 100° C environ), les isothermes des trois polymères se présentent sous forme de droites de faible pente que nous étudierons au paragraphe suivant. On remarquera cependant que pour une même température, la pente β_x est d'autant plus faible que le polymère est plus cristallin. C'est ainsi que la variation de x avec logt à 25° pour le Marlex est très faible ($\beta_x = 0{,}005$) ; on constate d'autre part pour ce polymère que toutes les isothermes semblent tendre vers l'isotherme de 25° C, aussi avons nous admis comme valeur limite de la cristallinité pour le traitement utilisé la valeur obtenue après 100 heures à 25° C soit $x_m = 0{,}83$.

Le cas des échantillons P et Z est plus complexe puisqu'on peut difficilement imaginer que les isothermes tendent toutes vers celle de 25° C. Il y a tout lieu de penser ici que x_m diminue avec T et ceci d'autant plus que l'échantillon est plus ramifié. Nous envisagerons donc dans l'étude des isothermes de ces produits les deux possibilités : x_m constant dans tout l'intervalle de température (ses valeurs seront alors de 0,75 pour Z et 0,49 pour P), ou x_m variable avec T. (§ 2 p. 120).

B - EQUATION DE LA RECRISTALLISATION.

On peut tracer pour chaque isotherme de la figure 27 correspondant au Marlex, une courbe des variations de β_x, en fonction de x ; elle s'annule pour $x = x_o$ (T, t_m) et pour $x = x_m = 0{,}83$ en passant par un maximum entre ces deux valeurs. La famille de courbes ainsi obtenue et représentée sur la figure 29 admet une enveloppe, figurée en traits pleins qui traduit la variation avec x de la pente de la «courbe maîtresse» de la figure 28 dont nous chercherons l'expression mathématique.

La relation la plus simple à laquelle satisfait la courbe enveloppe de la figure 29 est de la forme : $\beta_x = \lambda x(x_m - x)^{\varepsilon}$ où λ est un facteur constant.

En donnant à l'exposant ε des valeurs entières on trouve que la relation

$$\beta_x = \lambda \, x \, (x_m - x)^2 \qquad \text{(IV,6)}$$

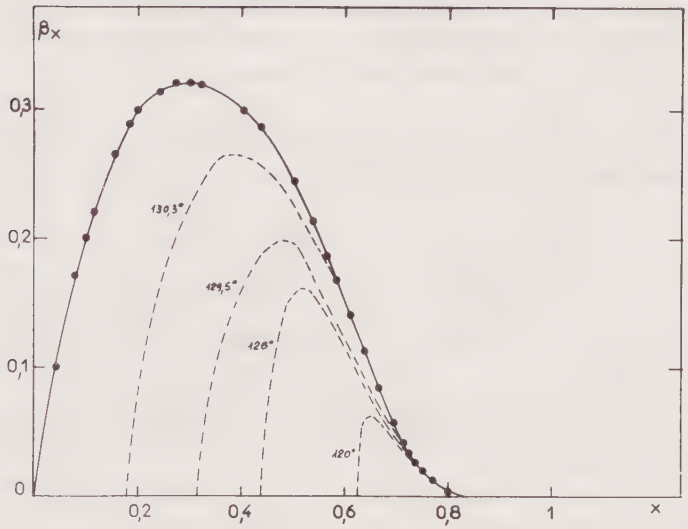


Figure 29 - Variations de β_x en fonction de x

En trait plein : Courbe enveloppe - En pointillés : différentes isothermes

reproduit avec une bonne approximation les résultats expérimentaux. L'introduction de la variable normée* $z = x/x_m$ permet d'écrire (IV,6) sous la forme

$$\beta_z = \frac{dz}{dLnt} = \frac{\lambda x_m^2}{2.303} . z . (1 - z)^2 \qquad (IV,7)$$

ou encore en réarrangeant

$$\frac{dz}{z(1-z)^2} = \frac{\lambda x_m^2}{2,303} \; d\,Ln\,t \qquad (IV,8)$$

Cette équation différentielle s'intègre facilement, et en posant $K = \lambda x_m^2 / 2,303$ on obtient

$$F(z) = Ln \frac{z}{1-z} + \frac{1}{1-z} = K\ Ln\ t + c^{te} \qquad (IV,9)$$

* REMARQUE : Nous avons récemment essayé une autre possibilité de normation en adoptant comme variable la quantité $\frac{x - x_o}{x_m - x_o}$. Cette représentation qui consiste à ne considérer que la fraction de polymère qui se recristallise semble donner des résultats très intéressants.

Pour des raisons d'homogénéité, la constante d'intégration doit être de la forme : $-K \operatorname{Ln} t_o$. Les conditions aux limites ($z = 0$ et $z = 1$) ne permettant pas la détermination de cette constante, sa valeur doit être calculée par identification avec la courbe maîtresse (fig. 28) pour une valeur de z quelconque, mais différente de 0 ou 1.

En tenant compte de ces remarques on peut, en retranchant 1 de chaque membre de $F'(z)$, écrire

$$\Phi_e(z) = \operatorname{Ln} \frac{z}{1 - z} + \frac{z}{1 - z} = K \operatorname{Ln} \frac{t}{t_c} \qquad (IV,10)$$

où t_c ($= t_o^{K\sqrt{e}}$) est le temps correspondant à $\Phi_e(z_c) = 0$, soit à $z_c = 0{,}362$.

En passant aux logarithmes décimaux on a aussi d'une manière équivalente :

$$\Phi_{10}(z) = \log \frac{z}{1 - z} + \frac{0{,}4343\, z}{1 - z} = K \log \frac{t}{t_c} \qquad (IV,11)$$

où le temps t_c correspond à la même valeur caractéristique z_c.

Aux différentes températures T, z_c est atteint pour des temps $t = tc$ différents, c'est-à-dire que t_c est une fonction univoque de la température. La variation de $\log t_c$ avec T détermine ainsi, à une constante près la fonction $\theta(T)$ introduite précédemment.

C - CONFRONTATION AVEC LES EXPERIENCES.

En portant les valeurs de $\Phi_{10}(z)$ en fonction de $\log t$, on obtient, d'après (IV, 11), une droite de pente K dont l'intersection avec $\Phi_{10}(z_c)$ détermine $\log t_c$.

1. Marlex 50.

Pour ce polymère, chacune des isothermes de la fig. 27 se transforme généralement en deux segments de droite de pentes sensiblement égales à 1 et 2 (fig. 30). Les points expérimentaux s'alignent bien en général le long de ces droites, sauf au voisinage de x_o (T, t_m) où, comme nous l'avons signalé, la fusion partielle freine encore la recristallisation. La variation relativement brusque de la pente des isothermes a lieu pour une cristallinité approximativement

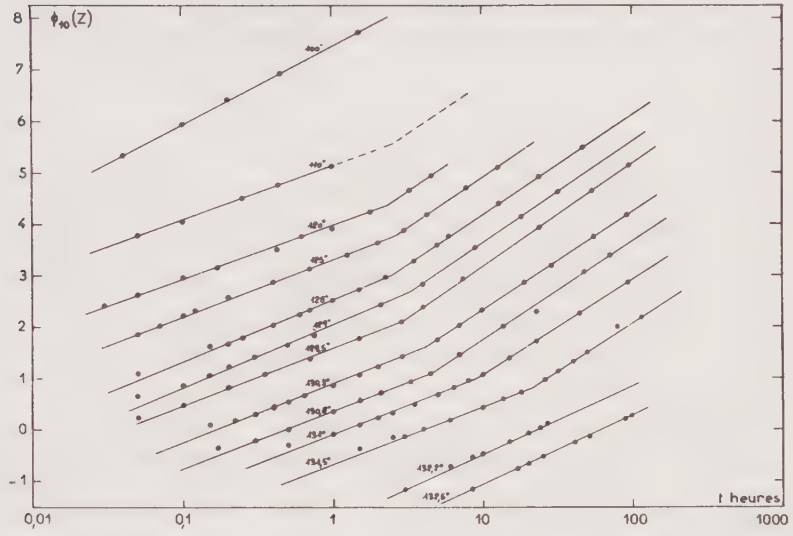


Figure 30 - Isothermes de trempe indirecte du Marlex 50 dans le système $\Phi_{10}(z) = f(\log t)$

égale à $x = [x_m + x_o(T, t_m)]/2$. L'isotherme de 100° C conduit cependant à une droite unique de pente intermédiaire K = 1,5. Pour cette température en effet, et à fortiori pour les températures inférieures, les valeurs de x sont très proches de x_m et une faible variation de ce paramètre entraine une variation importante de K. (En admettant $x_m = 0,845$, on retrouve K = 1).

Aux deux températures les plus élevées (132,2 et 132,5° C), on retrouve également K = 1,5. Dans ce cas, x_m est très vraisemblablement inférieur à 0,83 et il en résulte que K est probablement supérieur à 2, s'approchant ainsi des valeurs que nous trouverons pour la cristallisation après trempe directe. Ces deux isothermes reflètent un processus intermédiaire entre la cristallisation du polymère fondu et la recristallisation puisque l'état initial correspond à $x_o(T, t_m) = 0$.

Etant donné que la variation de la pente ne se produit pas pour une valeur constante de $\Phi_{10}(z)$, la translation nécessaire à la superposition des segments de pentes K = 1 et 2 sera forcément différente. On obtient donc deux fonctions $\theta(T)$ correspondant aux deux valeurs de K.

En superposant les segments de pente K = 1 à celui correspondant à T = 130,8° C on obtient les valeurs de log t_c qui mesurent les translations effectuées ; celles-ci satisfont à la relation

$$\log t_c - \log t_1 = \frac{\nu_1}{\Delta T} = \theta_1 (T) \qquad (IV,12)$$

où $\Delta T = T_f - T$ et où les constantes t_1 et ν_1 sont homogènes respectivement à un temps et à une température (tableau XIV). En procédant de la même manière avec les segments de pente K = 2, on obtient une autre série de valeurs de t_c qui vérifient encore la relation (IV,12) avec des constantes t_2 et ν_2 différentes (tableau XIV).

2. *Ziegler M50*

Nous supposerons ici, comme pour le Plastylène, que x_m est constant dans tout l'intervalle de température et traiterons au paragraphe suivant le cas de x_m variable.

La figure 31 représente la transcription des isothermes de la figure 26 selon la relation (IV,11) dans laquelle le paramètre z est calculé à partir de $x_m = 0,75$. On constate que les droites ainsi

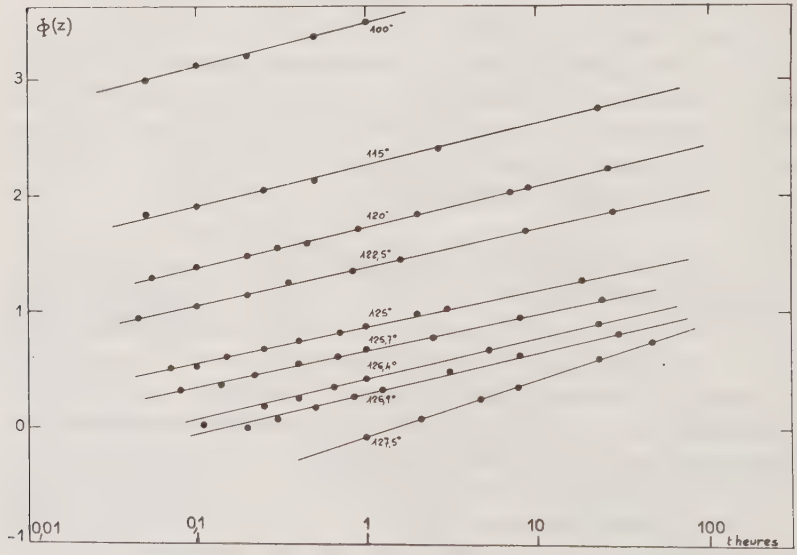


Figure 31 - Isothermes de trempe indirecte du Ziegler M50 dans le système $\Phi_{10}(z) = f(\log t)$

obtenues sont sensiblement parallèles entre elles, leurs pentes, à la différence de celles du Marlex, étant constantes dans tout l'intervalle des mesures.

On trouve ainsi pour K des valeurs comprises entre 0,32 et 0,38 sauf pour les deux isothermes aux températures les plus élevées (127,5 et 128° C) pour lesquelles K = 0,5. Comme nous l'avons déjà noté pour le Marlex, cette dernière valeur doit être considérée comme trop petite, car x_o (T, t_m) = 0 pour ces isothermes.

Malgré l'imprécision relative des valeurs de K, due à l'amplitude restreinte de la variation de z le long d'une même isotherme, on peut superposer les droites de la figure 31 par translation et calculer les valeurs de log t_c. Ces dernières vérifient bien la relation (IV, 12) en donnant aux constantes t_1 et ν_1 les valeurs indiquées dans le tableau XIV.

3. *Plastylène 4F.*

L'amplitude très réduite de la variation de z le long d'une même isotherme rend la détermination de K par l'emploi de l'expression (IV, 11) assez aléatoire. On trouve néanmoins que sa valeur est de l'ordre de 0,1. Par contre la variation de log t_c avec ΔT conduit ici à des valeurs de ν extrêmement élevées et peu raisonnables.

Nous avons rassemblé dans le tableau XIV les résultats numérique obtenus dans cette étude ainsi que le produit du taux de ramification par K. On remarque que ce produit est sensiblement constant pour les 3 échantillons étudiés, ce qui montre que ce paramètre K est lié aux irrégularités de la chaine moléculaire.

	T_{f_1}° C	x_m	K	ν_1° C ν_2	t_1 h t_2	K.CH_3 / 100CH_2	k (IV, 22)
Plastylène	113	0,49	0,1	-	-	0,42	0,1
Ziegler M 50	133	0,75	0,35	21	$3,2.10^{-7}$	0,39	0,15
Marlex	135	0,83	1 2	20 16	$2,4.10^{-5}$ 5.10^{-4}	0,35	0,2

Tableau XIV

En résumé nous venons de montrer que l'équation générale de la recristallisation (IV, 1) mise sous forme :

$$\log \frac{z}{1-z} + \frac{0{,}4343\ z}{1-z} = K\left(\log \frac{t}{t_1} - \frac{\nu}{\Delta T}\right) \qquad (IV, 13)$$

permet de rendre compte de tous nos résultats expérimentaux.

DISCUSSION

A - INTERPRETATION DES PARAMETRES K ET t_c

AUSTIN et RICKETT ([61]) ont les premiers formulé une équation empirique de la cristallisation pour expliquer la transformation de l'austénite en bainite. Cette relation peut s'écrire d'après nos notations :

$$\frac{z}{1-z} = B' t^{n'} \qquad (IV, 14)$$

Ultérieurement, AVRAMI ([58]) a proposé pour l'explication de ce phénomène, une formule théorique légèrement différente à savoir :

$$z = 1 - \exp.(-Bt^n) \qquad (IV, 15)$$

Dans cette expression, n et B sont des constantes indépendantes de t et de z. D'après AVRAMI ([58]), EVANS ([59]) et MORGAN ([60]), n caractérise la nature des germes et leur géométrie de croissance et B est un paramètre dont dépend à la fois la vitesse de formation des germes et celle de leur croissance, ces deux processus étant isocinétiques.

Les deux relations (IV, 14 et 15) sont équivalentes pour les faibles valeurs de z, comme le montre le développement en série de l'équation (IV, 15) :

$$\frac{z}{1-z} - \frac{1}{2}\left(\frac{z}{1-z}\right)^2 + \ldots \frac{(-1)^{n+1}}{n}\left(\frac{z}{1-z}\right)^n = Bt^n \qquad (IV, 15b)$$

Si nous revenons maintenant à notre équation générale sous la forme (IV, 11), son développement en série s'écrit :

$$\frac{z}{1-z} + \left(\frac{z}{1-z}\right)^2 + \frac{1}{2!}\left(\frac{z}{1.z}\right)^3 + \ldots + \frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{z}{1-z}\right)^n = \left(\frac{t}{t_c}\right)^K \qquad \text{(IV, 16)}$$

qui est équivalent aux deux premières si z tend vers zéro. On a donc :

$$n = n' = K \qquad \text{(IV, 17a)}$$

et

$$B = B' = (t_c)^{-K} = (t_c)^{-n} \qquad \text{(IV, 17b)}$$

Cependant l'écart entre ces expressions augmente rapidement avec z, comme le montre le tableau numérique XV

z	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
Bt^n	0	0,0202	0,0408	0,0618	0,0833	0,105
$B't^{n'}$	0	0,0204	0,0417	0,0638	0,0870	0,111
$\left(\frac{t}{t_c}\right)^K$	0	0,0208	0,0438	0,0680	0,0949	0,124

z	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Bt^n	0,223	0,356	0,510	0,692	0,915	1,20	1,61	2,30
$B't^{n'}$	0,25	0,429	0,667	1,00	1,5	2,33	4,0	9,0
$\left(\frac{t}{t_c}\right)^K$	0,321	0,659	1,30	2,718	6,72	23,98	218,4	72.930

Tableau XV

On voit que la relation d'AUSTIN et RICKETT fournit des résultats situés entre ceux de la relation d'AVRAMI et ceux de l'équation (IV, 11). Ce fait ne peut étonner, car les relations (IV, 14 et 15)ont été établies pour décrire la cristallisation d'un milieu constitué par des petites molécules et des ions où le processus de cristallisation n'est pas entravé par l'enchevêtrement des chaines moléculaires.

D'après les relations (IV, 17a) l'exposant K se confond avec n, et nous admettrons qu'il s'interprête de la même manière, c'est-à-dire qu'il est lié à la nature des germes et à la géométrie de leur croissance selon l'analyse d'AVRAMI et d'EVANS. Nous étudierons au paragraphe 3 les interprétations des différentes valeurs obtenues pour cet exposant.

B - LE PHENOMENE DE RALENTISSEMENT

Bien que nous admettions la validité de la théorie d'AVRAMI pour interpréter les paramètres caractéristiques de la recristallisation, la relation (IV, 14) qui en résulte ne peut être considérée que comme un cas limite applicable uniquement au premier stade du phénomène. En effet, l'écart entre cette expression et les observations expérimentales ne fait que croître avec z. Le sens de cet écart implique un ralentissement que nous attribuons à l'accroissement continu de la viscosité de volume du milieu cristallisant. Cet accroissement résulte de la perte de mobilité des segments engagés dans la fraction organisée de l'échantillon et aucune des théories n'en tient compte. Si l'on accepte cette hypothèse on peut même prévoir que pour des valeurs de x voisines de x_m la viscosité moyenne deviendra comparable, sinon supérieure à celle qui caractérise les liquides surfondus au voisinage de leur température de transition vitreuse, soit 10^{12} poises ([62]). Dans ces conditions la contraction isotherme n'est plus controlée par le paramètre cinétique B propre à la cristallisation mais comme pour des polymères amorphes par ([63]) le produit de la viscosité du volume η_v et de la compressibilité χ. Ce produit définit un temps de relaxation caractéristique τ_v ; lorsque ce dernier devient supérieur au temps de relaxation $\tau_c = B^{-1/K}$ la vitesse de contraction n'est plus controlée par la cristallisation mais par le fluage du volume. On peut invoquer à l'appui de cette hypothèse le fait que les isothermes de cristallisation aux basses températures admettent un «coefficient de contraction isotherme» $\beta = -dv/d \log t$ quasiment constant et de meme ordre de grandeur que celui des verres ([29]).

La relation (IV, 11) contient implicitement l'expression de ce phénomène de ralentissement ; on peut écrire, en effet :

$$\frac{z}{1-z} = \exp.\left(-\frac{z}{1-z}\right) \left(\frac{t}{t_c}\right)^K \qquad \text{(IV, 18)}$$

En comparant cette relation à celle d'AUSTIN et RICKETT on voit qu'elle lui est équivalente, si l'on pose

$$B' = \exp\left(-\frac{z}{1-z}\right) \quad t_c^{-n'} \qquad (IV,19)$$

ce qui traduit bien le fait que le temps caractéristique diminue au cours de la cristallisation.

Le facteur exponentiel de (IV,19) qui traduit le ralentissement continu du processus idéal (AVRAMI) peut s'interpréter comme résultant de l'accroissement de la viscosité du milieu à la lumière des conceptions de DOOLITTLE (64).

Cet auteur, en effet, relie la variation relative de la viscosité à la variation de la fraction libre f du volume v par la relation :

$$\text{Ln}\ \frac{\eta}{\eta_1} = b\left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_1}\right) \qquad (IV,20)$$

où $f = v - v_o / v_o$, v_o étant le «volume occupé» par les particules et b une constante géométrique dont la valeur théorique est comprise entre 0,5 et 1 (80).

Bien que la relation (IV,20) ait été proposée pour la viscosité de cisaillement, il semble légitime d'étendre son application à la viscosité de volume (63), paramètre qui conditionne d'après nous le phénomène de ralentissement. Dans ces conditions, en admettant que le volume v_o n'est autre que le volume v_m qui correspond à la cristallinité limite x_m, on peut écrire pour le rapport de la viscosité de volume actuelle η_v à celle du liquide surfondu η_1 :

$$\text{Ln}\ \frac{\eta_v}{\eta_1} = b\left(\frac{f_1 - f}{f \cdot f_1}\right) = b\,\frac{v_1 - v}{(v_1 - v_m)(v - v_m)} = \frac{v_m}{v_1 - v_m}\,\frac{z}{1-z} \qquad (IV,21)$$

où les indices 1 se réfèrent au liquide surfondu.

Cette relation admet implicitement cependant que l'ensemble des fractions cristalline et amorphe constitue un milieu continu dont la viscosité n'est pas affectée par la distribution des tailles des régions hautement organisées et rigides. Cette hypothèse présente certaines analogies avec la formule d'EINSTEIN pour la viscosité des solutions colloïdales (65). Celle-ci ne dépend que de la fraction du volume des particules et se met sous la forme $\eta = \eta_o + 2{,}5\,\varphi$ ou φ est la fraction en volume du soluté. Au voisinage de $z = 0$ l'expression (IV,21) est d'ailleurs équivalente à celle d'EINSTEIN ; il suffit de

remplacer le coefficient numérique 2,5 par l'expression :

$$\frac{b\ v_m}{v_1 - v_m} = \frac{b\ v_c}{v_1 - v_c} \cdot \frac{1}{x_m} = \frac{1}{k} \qquad \text{(IV, 22)}$$

ce qui permet alors d'écrire :

$$\exp\left(-\frac{z}{1-z}\right) = \left(\frac{\eta_1}{\eta_v}\right)^k \qquad \text{(IV, 23)}$$

d'où il résulte pour (IV, 19)

$$\frac{z}{1-z} = \frac{t^K}{\eta_v^k} \quad \frac{\eta_1^k}{t_c^K} \qquad \text{(IV, 24)}$$

Le second membre de cette relation rappelle par sa forme les variables réduites utilisées pour la représentation des phénomènes viscoélastiques mais il s'en distingue par le fait que les exposants de t et de η_v sont généralement inégaux et différents de l'unité.

A titre d'indication, le tableau XIV renferme les valeurs de k calculées au voisinage des températures T_f de nos trois échantillons ; elles sont, comme nous l'avons suggéré, du même ordre de grandeur que 1/2,5. Il résulte de cette discussion que la contraction isotherme du volume fait intervenir deux mécanismes dont les effets se superposent :

a) un processus de cristallisation qui suit la relation d'AUSTIN et RICKETT ([61]), et non celle d'AVRAMI, et qui se traduit par un accroissement de la cristallinité globale de l'échantillon aux dépens de la fraction amorphe

b) un écoulement visqueux de volume contrecarré par une viscosité de volume qui augmente d'une façon continue au fur et à mesure que la cristallinité du milieu s'accroît.

PARAGRAPHE 2 - LA CRISTALLISATION DU POLYMERE FONDU.

Contrairement à la recristallisation, la cristallisation isotherme des polymères fondus après trempe directe a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux ([66]), basés soit sur la détermination au microscope polarisant de la vitesse de formation et de croissance des sphérulites caractérisant généralement ce mode de cristallisation ([67]), soit sur la mesure par une technique appropriée, la dilatométrie dans notre cas, des variations du degré de cristallinité total de l'échantillon en fonction du temps.

Tous les auteurs s'accordent en général à distinguer dans la cristallisation du polymère fondu deux mécanismes se suivant dans le temps :

a) La «période apparente d induction t_i» variable avec la température et pendant laquelle on n'observe aucune variation apparente de la cristallinité,

b) La «cristallisation primaire» phénomène rapide durant lequel la cristallinité croît plus ou moins rapidement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur limite x_r.

La majeure partie des expérimentateurs se contente cependant d'étudier le phénomène jusqu'à x_r en faisant abstraction de :

c) La «cristallisation secondaire» lente, évidente pourtant sur toutes les observations expérimentales, et qui semble analogue au processus de recristallisation étudié précédemment.

A - CRISTALLISATION D'UN POLYETHYLENE LINEAIRE.

On a représenté sur la figure 32 les isothermes de cristallisation du Marlex 50 dans le système de représentation x (log t) . elles se présentent sous forme d'une famille de «sigmoïdes» quasi parfaitement superposables, ce qui prouve d'après WOOD et BEKKEDAHL ([68]) que la cristallisation se développe à partir d'une masse véritablement surfondue. La valeur limite de x est la même que lors de la recristallisation après trempe indirecte, soit $x_m = 0,83$.

1. *Période apparente d'induction t_i*

Les paliers correspondant à x = o pour les différentes isothermes définissent une période d'induction apparente t_i dont la détermination expérimentale, basée sur l'apparition des premières traces de cristallinité, est assez délicate car elle varie suivant les moyens de détection. Son évaluation correcte nécessite de tenir compte de la période d'établissement de l'équilibre thermique qu'on peut estimer à t_e = 0,01 h. On constate par l'introduction de ce temps corrigé $t'_i = t_i - t_e$ que pour T < 120° C, la cristallisation débute avant que l'équilibre thermique n'ait pu s'établir : elle ne peut plus être alors considérée comme isotherme.

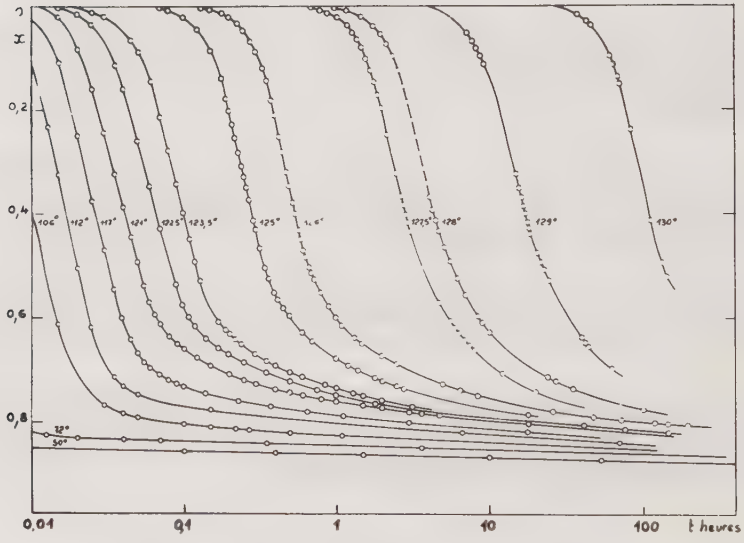


Figure 32 - Isothermes de trempe directe du Marlex 50

La période d'induction réelle t_{ir} à la fin de laquelle commencent à croître les sphérulites dans la germination homogène est beaucoup plus complexe à déterminer. Toutes les expériences montrent ([67]) que la vitesse de croissance radiale des sphérulites croît linéairement avec le temps ce qui entraine que x varie en fonction de t^2 ou t^3 suivant que la germination est prédéterminée ou sporadique ([60])

On peut donc penser à déterminer cette période en extrapolant pour $t = t_e$ la tangente d'inflexion de la courbe $x = f(t^2)$ ou $x = f(t^3)$; cependant comme nous n'avions pas à priori de renseignements sur la nature de la germination, nous nous sommes abstenus de déterminer t_{ir}

Nous nous sommes en fait surtout attachés à chercher la valeur du facteur de translation $\theta(T)$ en extrapolant à $z = 0$ les tangentes d'inflexion des isothermes de la figure 32.
Les valeurs des temps ainsi obtenues sont égales à celles de t_i à une constante près et obéissent à la relation

$$\theta_1(T) = \log 1{,}12.10^{-4} + \frac{34}{\Delta T} \qquad \text{(IV, 12b)}$$

si les temps sont exprimés en heures et si l'on prend pour T_f la valeur expérimentale correspondant au traitement thermique pratiqué soit $T_f = 136°$ C.

La superposabilité des isothermes sur toute leur longueur entraine la constance du coefficient de température $\nu = 34$ pendant toute la durée du processus.

2. *La cristallisation primaire.*

a) Limitation du processus,

La superposition par translation le long de l'axe logarithmique des temps des diverses isothermes à celle de 127° 5 choisie comme isotherme de référence conduit à l'«isotherme maitresse» de la figure 33 (courbe 1).

On constate cependant que pour $T < 120°$ C la superposition n'est pas possible sur toute la longueur des isothermes : nous avons vu plus haut qu'à ces températures la cristallisation n'est plus isotherme, aussi n'envisagerons nous pas ces branches de courbes (figurées en pointillés).

Si le début du phénomène de cristallisation primaire est relativement bien défini par l'apparition des premières traces de cristallinité, il n'est est pas de même de la fin, caractérisée par la valeur x_r qu'aucune méthode ne permet de définir sans ambiguïté.

Un article récent de RYBNIKAR ([69]) mentionne cependant l'existence d'une légère discontinuité des valeurs de x marquant la

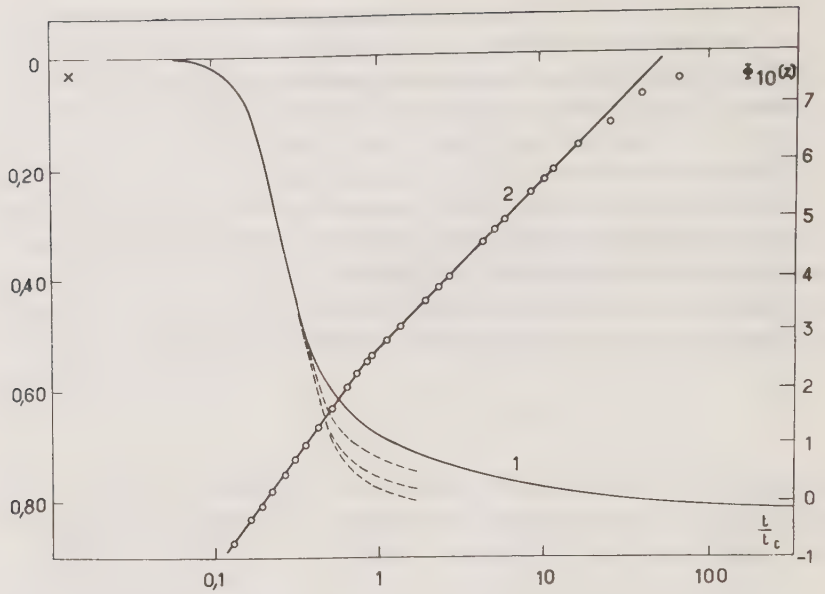


Figure 33 - Courbe 1 - Isotherme maîtresse résultant de la superposition des isothermes de la figure 32 - En pointillés : parties non superposables.
Courbe 2 - Transformée de l'isotherme maîtresse dans le système $\Phi_{10}(z) = f(\log t)$

fin de la cristallisation primaire dans les isothermes de cristallisation. Nous n'avons jamais rien observé de semblable et personne à notre connaissance n'a signalé ce point, peu convaincant semble-t-il sur le vu des deux isothermes présentées par l'auteur.

Si l'on applique l'équation générale (IV.11) à l'«isotherme maîtresse» de la figure 33, celle-ci se transforme dans le système $\Phi_{10}(z)$ en deux segments de droite de pente approximativement égales à K = 5 et K = 3 ; le changement de pente a lieu pour z = 0,80 soit x_r = 0,665 (fig. 33 - courbe 2).

Cette valeur marque la fin du processus primaire sans indiquer pour autant le début de la cristallisation secondaire. Nous pensons, en effet, que les deux mécanismes coexistent dès l'apparition des premières traces de cristallinité : une preuve en est fournie par les isothermes de 132,2 et 132,5° C de la figure 27 où, en l'absence d'une cristallisation primaire, la variation de x montre l'existence d'une recristallisation.

Remarque.

Cette hypothèse de la simultanéité des deux processus, permet de calculer les valeurs de x caractéristiques de la seule cristallisation primaire en soustrayant de l'isotherme maîtresse de la Fig. 33 (courbe 1) la courbe maîtresse de la recristallisation (fig. 28). Sans entrer dans le détail de cette méthode, discutée par nous ailleurs ([70]) on constate que les valeurs de x ainsi obtenues vérifient la relation (IV, 15) formulée par AUSTIN et RICKETT ([61]) avec $n' = 4$ et jusqu'à une valeur limite $x_r = 0,67$ qui coincide remarquablement avec la précédente valeur $x_r = 0,665$.

b) Vitesses de cristallisation.

Il est intéressant de tirer de notre équation (IV, 11) quelques remarques sur les vitesses de cristallisation.

- Vitesse de cristallisation logarithmique.

L'équation (IV, 7) peut être mise sous la forme :

$$\beta_z = \frac{dz}{dLnt} = Kz\,(1 - z)^2 \qquad \text{(IV, 7b)}$$

Les valeurs de β_z passent par un maximum lorsque $\frac{d\beta}{dz} = 0$ soit pour $z = \frac{1}{3}$ ou $x = 0,28$.

Pour cette valeur on a donc :

$$\left(\beta_z\right)_{max.} = \frac{4K}{27} \qquad \text{(IV, 25)}$$

La comparaison de la valeur de $(\beta_z)_{max.}$ tirée de l'équation (IV, 25) soit $(\beta_z)_{max.} = 0,74$ pour $K = 5$ avec la valeur expérimentale déterminée à partir de la tangente d'inflexion de l'isotherme maîtresse soit $(\beta_z)_{max.} = 0,744$ est tout à fait remarquable.

Il en résulte que la mesure expérimentale de la tangente d'inflexion permet de déterminer rapidement la valeur de K.

Les valeurs de t_{max} où est atteinte, à chaque température $(\beta_z)_{max.}$ vérifient l'équation générale (IV, 12) qui s'écrit avec d'autres constantes :

$$\log t_{max.} = \log 2{,}3.10^{-4} + \frac{34}{\Delta T} \qquad (IV,12c)$$

si le temps est exprimé en heures et si $T_f = 136°$ C.

- Vitesse de cristallisation.

C'est par définition $u = dz / dt = \beta_z / t$. Ses variations en fonction de z s'écrivent donc, d'après (IV,7b)

$$u = \frac{K}{t} z.(1 - z)^2 \qquad (IV,26)$$

La vitesse, qui s'annule d'après cette équation, et d'après l'expérience, pour $z = 0$; $z = 1$ et $t \infty$ passe donc par une valeur maximum u_γ atteinte pour $z = z_\gamma$ à un temps t_γ variable avec la température.

On détermine z_γ en résolvant l'équation :

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{K}{t} z (1 - z)^2\right] = \frac{Kz}{t^2} (1 - z)^2\left[3z^2 - 4z + 1 - \frac{1}{K}\right] = 0 \qquad (IV,27)$$

ce qui conduit, pour $K = 5$ à $z_\gamma = 0{,}245$ soit $x_\gamma = 0{,}203$. Il en résulte que :

$$u_\gamma = \frac{K}{t_\gamma} z_\gamma (1 - z_\gamma)^2 = \frac{0{,}140\ K}{t_\gamma} \qquad (IV,28)$$

et que le produit $u_\gamma t_\gamma$ est constant et indépendant de la température pour une valeur donnée de K. Pour $K = 5$, on a ainsi :

$$u_\gamma t_\gamma = 0{,}70 \qquad (IV,28b)$$

La variation de t_γ avec la température suit la relation générale (IV,12) qui s'écrit alors :

$$\log t_\gamma = \log 1{,}95.10^{-4} + \frac{34}{\Delta T} \qquad (IV,12d)$$

si les temps sont exprimés en heures.

La combinaison des équations (IV,12d et 26) conduit à l'expression de la variation de u_γ avec la température soit :

$$\log u_\gamma = \log 2{,}75.10^3 - \frac{34}{\Delta T} \qquad (IV,29)$$

Cette relation n'est valable que dans l'intervalle de températures étudié où u_γ décroît constamment avec T ; elle ne permet pas de mettre en évidence un maximum dans la courbe u_γ en fonction de T, bien qu'un tel maximum ait pourtant été mis en évidence sur d'autres polymères ([68]).

3. *La cristallisation secondaire.*

Notre analyse conduit à transformer la portion de l'isotherme maîtresse correspondant à la cristallisation secondaire (à partir de $x_r = 0{,}67$) en une droite de pente K = 3 (figure 33 - courbe 2). On remarquera que les derniers points ne sont pas sur la droite ce qui s'explique facilement puisque dans cette région, une très faible variation de x_m entraine une variation importante de $\Phi_{10}(z)$. Le coefficient de température ν est toujours défini par la relation (IV 12) avec la même valeur numérique 34 car la cassure se produit à $z_c = c^{te}$ (z_c = 0,362).

B - CRISTALLISATION DES POLYETHYLENES RAMIFIES.

Les figures 34 et 35 représentent les réseaux d'isothermes obtenus partrempe directe avec les 2 échantillons P et Z. Si les courbes ont toujours la forme sigmoïdale caractéristique, elles ne sont plus superposables : la cristallisation primaire se termine apparemment pour des valeurs de x_r bien inférieures à celles du Marlex et qui décroîssent lorsque la température augmente. La cristallisation primaire couvre toujours la même échelle logarithmique de temps, soit 1 décade environ.

Les temps t_i déterminés comme pour le Marlex vérifient la relation (IV,12) avec des valeurs différentes de t_1 et ν rassemblées dans le tableau XVI.

La valeur de ν pour le Ziegler est très voisine de celle du Marlex et la concordance est remarquable si l'on admet une différence de 3° C dans la température de fusion de ces deux polymères. Il n'en est plus ainsi pour le Plastylène car, même si l'on admet une différence de 21° C entre les températures de fusion, les valeurs de ν obtenues sont environ 2 fois plus petites pour ce dernier. Quant aux temps t_1, ils croissent régulièrement lorsque le taux de ramification des échantillons augmente.

1. La cristallisation primaire.

L application directe de l'équation (IV, 12) aux isothermes des figures 34 et 35 avec les valeurs de x_m adoptées pour la recristallisation (x_m = 0,75 pour Z et 0,49 pour P) conduit à des courbes $\Phi_{10}(z)$ dont la pente K varie au cours du temps. Il est vraisemblable, cependant, comme nous l avons dit précédemment p. 102) que pour ces polymères ramifiés la cristallinité limite x_m diminue lorsque la température croît. On peut évaluer la valeur de x_m à chaque température en combinant la relation (IV 28) avec la relation (IV, 25) légèrement modifiée pour faire apparaître β_x soit :

$$(\beta_x)_{max.} = 2,303 \cdot \frac{4K}{27} \; x_m \qquad \text{(IV, 25b)}$$

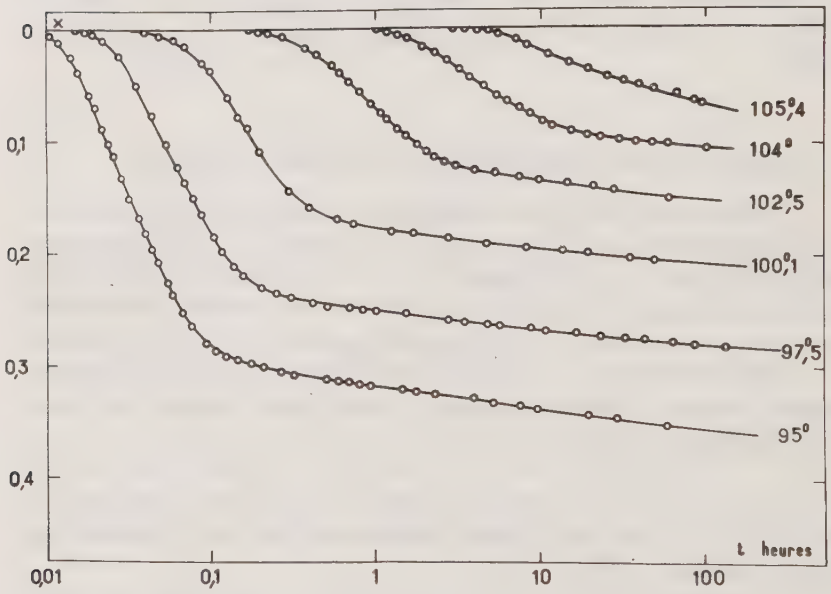


Figure 34 - Isothermes de trempe directe du Plastylène 4 F

On obtient ainsi deux équations du troisième degré permettant de déterminer K et x_m. Nous n'avons utilisé ce procédé assez long que pour vérifier dans quelques cas la concordance des valeurs ainsi obtenues avec celles déterminées par extrapolation à t = 10^4 heures des isothermes expérimentales (tableau XVI.)

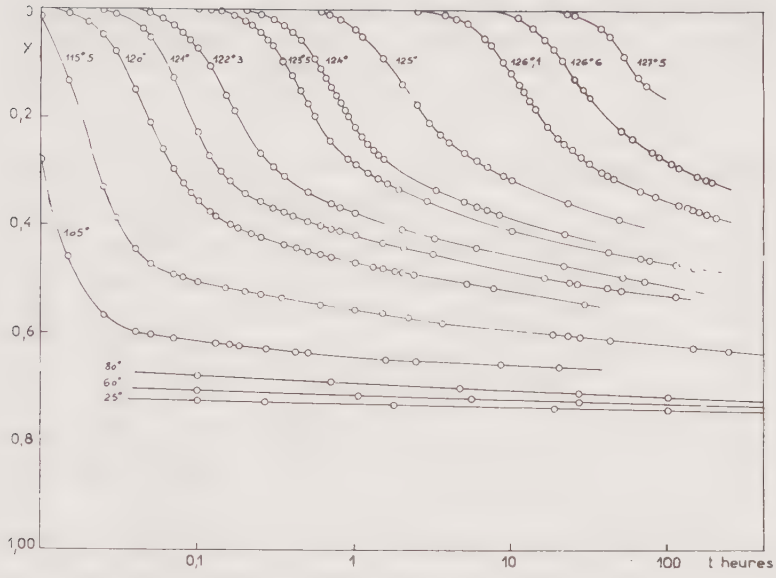


Figure 35 - Isothermes de trempe directe du Ziegler M50

En adoptant ces valeurs de x_m la représentation en $\Phi_{10}(z)$ donne deux segments de droite.

Le premier caractérise la cristallisation primaire, l'autre la cristallisation secondaire, la valeur de x pour laquelle s'effectue le changement de pente n'étant autre que x_r. On trouve ainsi dans le cas de la cristallisation primaire, $3,1 < K < 3,8$ pour le Ziegler et $2,5 < K < 2,8$ pour le Plastylene.

Les valeurs de x_r ainsi déterminées (tableau XVI) décroissent avec $1 / \Delta T$ suivant une relation identique à (III, 10) dans laquelle les constantes b ont pratiquement les mêmes valeurs que dans le tableau XI, à savoir b = 8 (P) et b = 3,6 (Z). Il est certain que pour l'échantillon M, il existe également une décroissance de x_r lorsque T croît mais celle-ci a lieu dans un domaine de températures très restreint situé au-dessus de 130° C et échappant de ce fait à l'observation expérimentale.

On peut, comme pour le Marlex, calculer la vitesse de cristallisation à partir de la relation (IV, 26) ; la seule différence importante est que le produit $u_\gamma t_\gamma$ fonction du seul paramètre K d'après

l'équation (IV, 28) n'est plus constant dans tout l'intervalle de température puisque K varie légèrement pour l'un et l'autre de ces polymères.

	T_f°C	t_1 h	ν°C	T° C	x_m	x_r	K
Marlex	136	$1,12.10^{-4}$	34	120 - 130	0,83	0,67	5
Ziegler	133	$1,95.10^{-5}$	34	115,5	0,675	0,50	3,8
				120	0,58	0,41	3,15
				121,1	0,54	0,37	3,4
				122,3	0,525	0,32	3,15
				123,5	0,49	0,305	3,05
				124	0,485	0,30	3.1
				125	0,44	0,26	3,0
				126,1	0,415	0,23	3,0
				126,6	0,39	0,22	3,1
Plastylène	113	$3,8.10^{-3}$	13	95	0,38	0,29	2,8
				97,5	0,32	0,23	2,8
				100,1	0,26	0,18	2,7
				102,5	0 17	0,105	2,5
				104	0,14	0,10	2,5
				105,4	0,083	0,06	2,5

Tableau XVI

2. *La cristallisation secondaire.*

A la différence du Marlex, l'application de l'équation (IV, 11) aux portions des isothermes caractéristiques de la cristallisation secondaire des échantillons Z et P conduit à des valeurs de K identiques à celles que nous avions trouvé dans la recristallisation si l'on utilisé pour x_m les valeurs 0,75 (Z) et 0,49 (P). Or, nous avons été obligés pour traiter la cristallisation primaire par cette même équation

d envisager une diminution de x_m avec T. Il est remarquable de constater que l'application de (IV, 11) à la cristallisation secondaire avec ces valeurs variables de x_m conduit à K = 1, c est-à-dire à la même valeur que pour la recristallisation du Marlex.

C - INFLUENCE DE LA MASSE MOLECULAIRE DES ECHANTILLONS ET DE SA DISTRIBUTION.

Nous avons vérifié sur plusieurs échantillons bruts de Ziegler et sur le Manolène (^{70}) que notre équation rendait fidèlement compte des phénomènes expérimentaux ; les différences de valeur entre les paramètres K, t_c, u_γ etc.... étant liées, comme nous le verrons ci-dessous aux taux de ramification des échantillons.

Nos expériences sur les variations de la cinétique de cristallisation avec la masse moléculaire ont porté sur deux échantillons :

1. Pour une fraction de masse $\overline{M_w}$ = 4000, on obtient des courbes tout à fait analogues à celles du Marlex, parfaitement superposables et conduisant à des valeurs de K = 5.

2. Les isothermes de la figure 36, où sont représentées en même temps la trempe directe et la trempe indirecte d'une fraction de Ziegler M50 de masse $\overline{M_w}$ = 200.000 permettent les remarques suivantes :

a) La recristallisation finit par rejoindre la cristallisation secondaire et par se confondre avec elle au bout d'un temps d'autant plus long que la température est plus élevée.

b) Les isothermes de trempe directe sont presque superposables sur toute leur longueur alors qu'il n'en est rien pour l'échantillon brut. On ne peut attribuer cette différence à une variation du taux de ramification qui est pratiquement le même en vertu de ce que nous avons lit dans le paragraphe sur les ramifications. Il semble nettement qu'il faille ici considérer l'influence de la monodispersité des chaînes constituant la fraction étudiée. Les valeurs de K sont comprises entre 3,5 et 3,6.

D CINETIQUE DE CRISTALLISATION AUX BASSES TEMPERATURES.

Nous avons laissé jusqu'à présent de côté, tant dans l'étude de la recristallisation que celle de la cristallisation du polymère fondu les isothermes obtenues par l'un ou l'autre de ces traitements

aux températures $T < T_f - 20$° C extérieures à ce que nous avons appelé la «zone de fusion». Dans l'un ou l'autre cas (voir fig. 25, 26, 27 et fig. 32, 35) les isothermes proprement dites se présentent sous forme de droites de faible pente que nous caractériserons naturellement par β_x, qui pour une température et un polymère donnés est indépendant du mode de cristallisation adopté. Dans ce domaine, β_x ne varie pratiquement qu'en fonction du seul facteur T.

On constate ainsi que pour les trois échantillons considérés, on a sensiblement :

$$\log \beta_x = \log \beta_o - \frac{\rho}{T} \qquad (IV, 30)$$

si T est exprimé en ° K.

On peut encore écrire (IV, 30) sous la forme :

$$\log \left(\frac{\delta x}{\delta t}\right)_T = \log \left(\frac{\delta x}{\delta t}\right)_o - \log \frac{t}{to} - \frac{\rho}{T} \qquad (IV, 31)$$

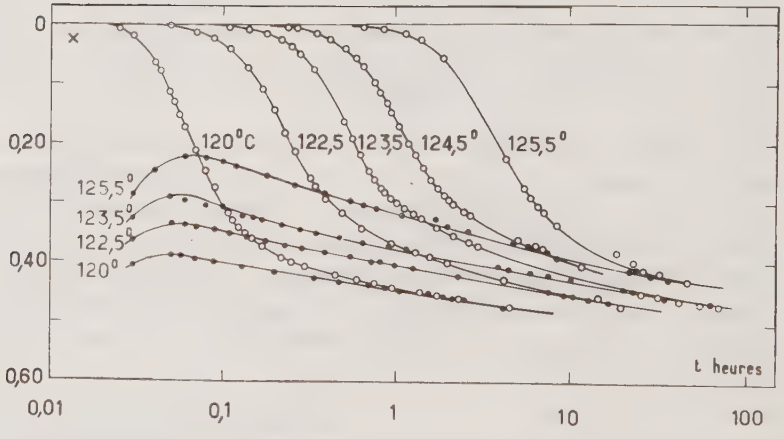


Figure 36 - Isothermes de trempe directe et indirecte Fraction Ziegler M50 = $\overline{M_w}$ = 200.000

On voit alors qu'à temps constant, la vitesse de cristallisation $(\delta x / \delta t)_T$ suit dans ce domaine l'équation caractéristique d'un processus de diffusion auquel on peut associer une énergie d activation apparente $E_a = 2,3\ R\ \rho$. Les valeurs de E_a sont du même ordre de grandeur pour les trois polymères. :

$$E_a = 4,0 \text{ K cal/}_{\text{mol}} \qquad (P)$$

$$5,1 \text{ K cal/}_{\text{mol}} \qquad (Z)$$

$$5,7 \text{ K cal/}_{\text{mol}} \qquad (M)$$

et tout à fait comparables aux énergies d'interactions de Van der WAALS entre chaînons relativement courts comme l'a remarqué par ailleurs COLLINS ([35]) dans une étude du Marlex par résonance magnétique nucléaire.

PARAGRAPHE 3 - MECANISMES ET ASPECTS MORPHOLOGIQUES DE LA CRISTALLISATION

Nous nous sommes proposés dans ce paragraphe de confronter avec les idées habituellement admises sur la cristallisation du polymère fondu, les résultats obtenus par l'application de notre équation aux courbes expérimentales et de les interpréter à la lumière du concept classique des franges micellaires que nous avons utilisé jusqu'à présent.

MECANISMES DE CRISTALLISATION.

A - LA NUCLEATION.

La cristallisation du polymère fondu postule au stade initial l'apparition d'embryons dans la masse fondue. Pour être capables de croître, ces germes doivent avoir une dimension critique minima d'autant plus grande que la température est plus élevée ([71]) ; nous appellerons noyaux ou germes ceux qui ont cette taille critique.

Un problème important consiste à savoir si les embryons ou germes initiaux se forment au hasard dans la masse surfondue à $T < T_f$ par le jeu de fluctuations thermiques (germination homogène) ou s'ils

préexistent à T (germination hétérogène) montrant ainsi que la fusion à $T_1 > T_f$ ne les a pas éliminé complètement ou plus simplement qu'il existe des pores ou des fissures catalysant leur apparition dès la mise de l'échantillon à la température $T < T_f$. D'après TURNBULL ([32]) un critère de l'homogénéité de la germination est la reproductibilité rigoureuse des isothermes après fusions successives répétées, résultat auquel nous sommes parvenus, comme nous l'avons signalé, par un choix adéquat de T_1.

Il semble donc à première vue que dans nos expériences, le processus de germination était homogène il est très probable cependant qu'il subsiste dans certains échantillons des germes ou des cristallites difficilement destructibles même à T_1 puisqu'on a pu observer ([10]) leur persistance jusqu'à 200° C dans une solution diluée de Ziegler M 50 dans la décaline.

Nous avons donc été amenés à supposer dans la masse fondue la possibilité d'existence de deux types de germination dont l'importance relative dépend à la fois de l'échantillon considéré et de la température de cristallisation.

Le problème de la vitesse de formation des noyaux (vitesse de nucléation) a été étudié théoriquement par plusieurs auteurs parmi lesquels LAURITZEN ([72]), HOFFMANN ([73]) et leurs collaborateurs ont donné une des interprétations les plus pertinentes à propos du KEL-F. Ils admettent en effet que dans le domaine de températures où est observable expérimentalement la cristallisation, les noyaux se forment par alignement de segments appartenant à différentes molécules sur une certaine longueur, limitée du fait de l'enchevêtrement des molécules à une valeur l_o. Pour atteindre la taille critique nécessaire à son développement ultérieur, le germe doit croître latéralement ; il en résulte que le noyau initial est un cylindre de rayon r et de longueur lo. L'équation proposée par HOFFMANN pour traduire la vitesse de nucléation Γ se réduit à

$$\log \Gamma = \log \frac{A}{M_o} - \frac{B\, l_o}{\Delta T} \frac{T_{f_1}^2}{T^2} \qquad \text{(IV. 32)}$$

dans le domaine de température étudié.

Dans cette relation, A et B sont des constantes pour un polymère donné, et M_o est la masse moléculaire du noyau de longueur l_o.

Si l'on pose alors :

$$\frac{l}{t_l} = \frac{A}{M_o} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{B l_o \, T_{f_l}^{\,2}}{T^2}$$

on voit que (IV,32), se ramène à la relation (IV,12) que nous avons trouvée expérimentalement.

L'intérêt de cette identification est de permettre, faute du calcul de l_o puisque A et B ne sont pas connus pour le polyéthylène, la comparaison des dimensions des noyaux des différents échantillons puisque les variations du terme $T_{f_l}^{\,2} / T^2$ sont inférieures à 8 % dans le domaine étudié donc pratiquement négligeables.

La comparaison de ces valeurs (tableau XVI) montre que la longueur l_o des noyaux est pratiquement la même pour le Marlex et le Ziegler alors qu'elle est environ 2 fois moins grande pour le Plastylène.

L'analogie entre les équations (IV,32) et (IV,12) montre par ailleurs que la germination est hétérogène dans nos différents échantillons. D'une façon générale en effet, le logarithme de la vitesse varie linéairement en fonction de $\frac{1}{\Delta T}$ si la germination est hétérogène, $\frac{1}{\Delta T^2}$ si elle est homogène.

Ce résultat, s'il va à l'encontre de la reproductibilité des isothermes qui devrait caractériser une germination homogène, n'en confirme pas moins ce que nous avons dit plus haut sur la persistance de germes très au-dessus de T_f.

Enfin, il est bon de remarquer que la longueur l_o peut être considérée dans l'hypothèse d'une structure en feuillets comme la hauteur des feuillets.

B - LA CRISTALLISATION PRIMAIRE.

Il est admis ([67]) généralement que les noyaux initiaux fasciculés croissent longitudinalement et radialement par un mécanisme de nucléation secondaire bidimensionnelle à l interface de leur surface de croissance et du milieu amorphe environnant.

Les cristallites ainsi formés et orientés au hasard croissent par un processus autocatalytique et concourent s ils sont dans une posi-

tion favorable à l'édification de sphérulites par annulation de leurs tensions relatives. Nous discuterons plus loin le problème de la formation des sphérulites et nous nous contenterons d'étudier ici la croissance des unités cristallines sans distinguer leur nature morphologique.

1. Cas d'un polyéthylène linéaire : Marlex

a) Vitesses de croissance.

La vitesse de croissance G des unités cristallines passe par un maximum dont on peut admettre avec FLORY et MAC INTYRE ([75]) qu'il est reflété par la valeur maximum u_γ de la vitesse globale de cristallisation u.

Puisque t_γ représente Γ à une constante près, l'équation (IV, 28) permet d'écrire :

$$\frac{G}{\Gamma} = C^{te} \qquad \text{(IV, 33)}$$

ce qui traduit d'après AVRAMI ([58]) le fait que le domaine des températures étudiées est un domaine isocinétique dans lequel les facteurs qui gouvernent la nucléation et la croissance sont semblables.

b) Limitation de la croissance.

La croissance autocatalytique des unités cristallines se poursuit, jusqu'à la valeur x_Γ qui, pour le Marlex est constante et égale à 0,67 au moins dans les isothermes étudiées. Nous avons interprété ce résultat en admettant que la croissance des unités cristallines n'est pratiquement limitée que par la croissance concomitante des autres unités et qu'elle s'arrête lorsque deux cristaux viennent en contact, ce qui entraine l'enchevêtrement des chaînes et une disposition désordonnée empêchant la cristallisation primaire de se poursuivre. L'invariance de x_Γ avec T indique donc que la limitation de la cristallisation primaire ne dépend que d'un facteur géométrique d'encombrement.

Cette interprétation exclut toute influence des ramifications ou des groupes CH_3 terminaux qui, bien que peu nombreux existent néanmoins dans le Marlex. On peut, semble-t-il, admettre, pour tenir compte de leur présence, que ces groupes peu nombreux sont englobés durant la cristallisation dans la fraction cristalline, concourant ainsi à la formation de cristaux relativement imparfaits, dont la perfection croîtra, comme nous le verrons, lors de la cristallisation secondaire.

2. Influence des paramètres moléculaires.

Une différence importante dans l'étude des vitesses de cristallisation réside dans le fait que le produit $u\gamma t\gamma n$ étant plus rigoureusement constant pour les polymères Z et P, la relation (IV, 33) liant G et Γ n est plus vérifiée qu'approximativement. Il en résulte que le processus de cristallisation primaire n'est plus parfaitement isocinétique. Nous verrons en effet, pour ces échantillons, qu'il est difficile d'admettre un même mécanisme pour la nucléation et la croissance comme le postule un processus isocinétique.

La diminution de x_Γ avec T qui obéit à la relation (III, 10) s'explique à la lumière de notre modèle de n-paraffines équivalentes (ch. III - § 2). On peut en effet traduire x_Γ (T) en une courbe de distribution analogue à celles des figures 22 et 24. On y voit la fréquence des longs chaînons qui décroît lorsque N donc T augmentent : il en résulte la diminution de x_Γ.

Ce résultat est manifestement attribuable à la présence des ramifications dont l'effet s'ajoute à celui de l'encombrement stérique pour perturber la cristallisation. En effet, comme nous avons supposé plus haut que les irrégularités de la chaîne étaient rejetées dans la fraction amorphe, il semble certain que lors de la croissance du cristal, les ramifications et les bouts de chaine apparaissent sur les faces en croissance, leur probabilité d'apparition étant proportionnelle au taux de ramification et à la masse moléculaire. Il semble logique alors, d'admettre que la croissance du cristal peut être sérieusement perturbée dans la ou les directions d'apparition, d'où l'arrêt prématuré du processus autocatalytique.

Masse moléculaire.

La cinétique de cristallisation de la fraction de petite masse ($\overline{M}_w$ = 4000) est tout à fait analogue à celle du Marlex bien qu'elle conduise à des valeurs de x_Γ et x_m encore plus élevées x_Γ = 0,86 x_m = 0,95. Or cet échantillon a un taux de ramification égal à 1,2 soit une valeur supérieure à celle du Ziegler pour lequel les ramifications jouent un rôle important.

On peut attribuer semble-t-il, d'une part à la monodispersité des chaînes d'autre part et surtout à leur faible longueur le fait que l'encombrement stérique signalé pour le Marlex est beaucoup moins opérant et ne se manifeste que lorsque presque tout l'échantillon est cristallisé.

Quant aux ramifications, elles sont surtout constituées par des fins de chaîne, vu la faible masse de l'échantillon. Il est aisé alors de comprendre pourquoi elles perturbent beaucoup moins la cristallisation puisqu'elles sont presque toutes rejetées aux extrémités des segments cristallisables.

On retrouve du reste avec ce produit de très faible masse des résultats tout à fait analogues à la cristallisation d'une n-paraffine.

Les courbes de la figure 36 relèvent d'une explication similaire : leur superposabilité sur une longueur plus importante que pour l'échantillon brut postule une diminution du facteur d'encombrement dû à la monodispersité des chaînes. Il semble donc que les seules ramifications ne soient peut être pas suffisantes à expliquer les différences constatées entre les divers polymères.

C - CRISTALLISATION SECONDAIRE ET RECRISTALLISATION.

La trempe indirecte permet d'éliminer la phase autocatalytique de la cristallisation et d'analyser le phénomène de recristallisation qui traduit une augmentation de la cristallinité avec le temps due à la croissance des germes restant en présence après la fusion partielle.

De même la cristallisation secondaire, seule persistante à partir de x_r représente probablement un processus de réarrangement tout à fait analogue. On peut s'en convaincre pour la majorité des échantillons par le fait que les courbes de recristallisation et de cristallisation secondaire à une même température finissent par coïncider au bout d'un certain temps, comme nous l'avons mis en évidence sur la figure 36. Seul le Marlex échappe à cette règle : nous verrons ci-dessous pourquoi.

Ces deux phénomènes ne sont donc que deux manifestations d'un même processus de réarrangement régi par l'équation $\Phi_{10}(z)$ (IV. 11).

Les considérations rhéologiques qui nous ont servi à justifier notre équation permettent d'interpréter ce réarrangement comme une relaxation des tensions et des enchevêtrements produits soit à la fin de la fusion partielle (recristallisation) soit à la fin de la croissance autocatalytique (cristallisation secondaire).

Cinétique de cristallisation aux basses températures.

L'équation (IV,30) montre que dans le domaine des basses températures la cristallisation secondaire (comme la recristallisation) se réduit à un processus de diffusion à courte distance à l'interface des cristallites et de la fraction amorphe environnante. Ce mécanisme est d'autant plus marqué que la fraction cristalline est plus importante comme le montrent les valeurs croissantes de l'énergie d'activation apparente du processus quand on passe de P à M.

ASPECTS MORPHOLOGIQUES DE LA CRISTALLISATION.

Nous avons admis précédemment que le paramètre K de notre équation (IV.11) avait une signification physique analogue à l'exposant n de la relation d'AVRAMI ([58]), c'est-à-dire qu'il caractérisait à la fois la nature de la nucléation et les caractères géométriques de la croissance.

Nous avons donc résumé dans le tableau XVII l'interprétation des valeurs de n résultant des théories équivalentes d'AVRAMI ([58]), EVANS ([59]) et MORGAN ([60]).

n	Nucléation	Croissance	Nature géométrique des assemblages cristallins
4	Sporadique	Tridimensionelle	Sphères
3	Prédéterminée	«	«
	Sporadique	Bidimensionelle	Lamelles
2	Prédéterminée	«	«
	Sporadique	Monodimensionelle	Fibrilles
1	Prédéterminée	«	«

Tableau XVII

Bien que nous ayions interprété nos valeurs de K à la lumière du tableau précédent, il était nécessaire de justifier les conclusions tirées de cette analyse théorique par des observations expérimentales basées sur des méthodes optiques et les résultats que nous apportons ici ne peuvent être considérés que comme des résultats préliminaires.

En effet la thermostatation précise d une platine chauffante de microscope pose des problèmes techniques délicats que nous n'avons pas encore résolus de façon entièrement satisfaisante.

Avant de discuter les différentes valeurs de K trouvées dans notre étude, nous les rappellerons dans le tableau XVIII.

	Plastylène 4F	Ziegler M 50	Marlex 50
Cristallisation primaire	2,5 à 2,8	3,0 à 3,8	5
Cristallisation secondaire			
x_m var	1	1	
$x_m c^t$	0,1	0.35	3
Recristallisation x_m var	1	1	
$x_m c^t$	0 1	0.35	1 et 2

Tableau XVIII

A - TEXTURES OBTENUES PAR CRISTALLISATION PRIMAIRE

1. Marlex 50

La valeur K = 5 trouvée par l'application de l'équation (IV.11) montre que la cristallisation primaire du Marlex n est pas interprétable dans le cadre de la théorie d AVRAMI puisque k ou son équivalent n ne peuvent etre supérieurs à 4. Nous pensons que cette valeur tient au fait que la cristallisation primaire et la cristallisation secondaire sont juxtaposées, comme nous l'avons dit, dès le début du processus et qu il faut dès lors envisager séparément l une et l autre comme nous l avons indiqué p. 117. Dans ces conditions on a vu que l'application de l équation d Austin et Rickett à la seule cristallisation primaire conduit à une valeur de n = 4 caractéristique d une texture sphérulitique tridimensionelle obtenue à partir de germes sporadiques homogènes.

2. Ziegler M50

La diminution des valeurs de K lorsque la température augmente peut s'interpréter de deux façons :

a) On peut voir dans ce résultat le passage progressif d'une nucléation sporadique à une nucléation prédéterminée lorsque la température augmente, ce qui implique comme nous l'avons déjà supposé la coexistence de germes préexistants dans la masse fondue : lorsque la température croît, la probabilité de formation des noyaux à partir des germes homogènes diminue puisque leur taille doit être plus élevée et seuls persistent les noyaux prédéterminés.

b) Si l on suppose maintenant la persistance d'une nucléation sporadique, on doit admettre que l'élévation de température entraine le passage d'une texture tridimensionelle à une texture bidimensionelle. Cette hypothèse nous semble plus plausible sur le vu de résultats obtenus par d'autres auteurs (2) (73) qui admettent une croissance en faisceaux bidimensionels des noyaux, l'augmentation de température empêchant ces faisceaux de se transformer en sphérulites.

L'observation optique nous a fourni la preuve de l'existence de sphérulites à 25° C mais il est évident que seule l'observation expérimentale de la croissance des unités cristallines aux températures où ont été étudiées les isothermes de cristallisation permet de résoudre le problème.

3. *Plastylène*

Les deux hypothèses précédentes s'appliquent au cas du Plastylène dans lequel a été observée également la présence de sphérulites à 25° C, bien qu'ils soient nettement plus petits que pour le Marlex (Figure 37).

Dans le domaine des températures étudiées cependant, les valeurs de K, toujours inférieures à 3 plaident contre la formation de sphérulites. Elles peuvent s'interpréter comme le résultat d'une croissance bidimensionelle provenant d'une nucléation sporadique passant progressivement à l'état prédéterminé mais il y a là une contradiction que nous n'avons pu résoudre.

B - TEXTURES OBTENUES LORS DU REARRANGEMENT

1. *Marlex*

a) Cristallisation secondaire

A partir de $x_r = 0{,}67$, le paramètre K passe de 5 à 3 : il est exclu de supposer ici malgré les apparences que la cristallisation

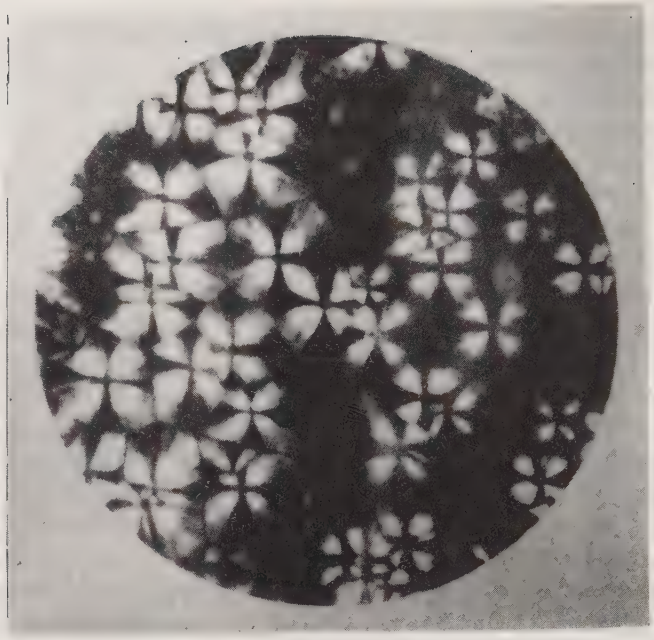


Figure 37 - Sphérulites de Plastylène - Microscope polarisant G = 500

passe de l'état sporadique à l'état prédéterminé et que la croissance continue à être tridimensionelle puisque la limitation de la cristallisation primaire à $x_r = 0,67$ traduit précisément l'encombrement stérique dû au contact des sphérulites. Nous admettrons donc, en accord avec nos résultats sur la recristallisation, que les irrégularités et les défauts cristallins des sphérulites catalysent la formation de germes prédéterminés et hétérogènes entraînant une cristallisation bidimensionelle qui se manifeste par la fixation de lamelles cristallines supplémentaires en périphérie des sphérulites. Ce résultat concorde du reste tout à fait avec les travaux de STEIN ([77]) sur la cristallisation des films de polyéthylène par diffusion de la lumière.

b) Recristallisation.

Dans le premier stade du phénomène, la valeur de K (K = 1) implique une croissance linéaire des cristallites à partir de noyaux prédéterminés. Ce résultat est très satisfaisant puisque d'après le traitement imposé à l'échantillon, l'existence de noyaux est manifeste du fait de la présence d'une cristallinité minima x_o (T, t_m) généralement non nulle. Cependant, au voisinage de la mi-recristallisation ($x = x_o + x_m/2$), K passe brusquement de 1 à 2.

A cette dernière valeur, on peut associer deux explications équivalentes : (H_1) une croissance bidimensionelle en lamelles à partir de noyaux prédéterminés.

(H_2) une croissance monondimensionelle fibrillaire à partir de noyaux sporadiques.

Cette deuxième hypothèse semble à priori à rejeter puisque les noyaux catalysés par les défauts cristallins sont prédéterminés.

Les 2 hypothèses (H_1) et (H_2) ne permettent de toutes façons pas d'envisager l'obtention d'une texture sphérulitique par recuit. Les sphérulites formés lors de la trempe de T_1 à T_o disparaissent par chauffage de T_o à T et la structure du polymère se réarrange par un processus de croissance mono- ou bidimensionelle. Au début du réarrangement, seuls croissent les noyaux préexistants, après un certain temps les imperfections du réseau cristallin ainsi formé catalysent la formation prédéterminée de nouveaux noyaux.

Nous avons vérifié l'absence de texture sphérulitique par l'examen au microscope optique de la surface d'un échantillon recuit (à 131° C) pendant 15 jours (fig. 38). L'aspect insolite du cliché obtenu

Figure 38 - Surface d'un échantillon de Marlex 50 recuit à 131° C pendant 15 jours
G = 200

révèle en effet la destruction de la structure sphérulitique et la formation de macles à l'intérieur desquelles existe une organisation linéaire à grandes distances caractérisée par des lignes périodiques dont l'écartement (1 à 2 microns) rappelle cependant les anneaux concentriques souvent signalés (2) dans les sphérulites.

2. Echantillons P et Z.

Dans ces polymères, la cristallisation secondaire et la recristallisation conduisent aux mêmes valeurs de K (tableau XVIII) mais nous avons vu que ces valeurs sont différentes suivant que l'on envisage ou non la constance de x_m dans tout le domaine de températures.

Si l'on suppose x_m variable avec T, on obtient une valeur de K identique à celle du Marlex dans le premier stade de la recristallisation : la croissance des cristallites est donc monodimensionelle et prédéterminée.

L'influence des ramifications peut être mise en évidence quantitativement si l'on adopte une valeur de x_m constante dans tout l'intervalle de température. En effet, si la croissance des unités cristallines est fibrillaire, il est raisonnable de supposer qu'elle est d'autant plus freinée que la fréquence des ramifications est plus grande car la probabilité d'alignement des chaînons de même longueur décroît lorsque la fréquence des accidents croît. Il en résulte alors que la vitesse de recristallisation toutes choses égales d'ailleurs sera proportionelle à la période moyenne des ramifications.

On voit en effet dans le tableau XIV que le produit K CH_3 / 100 CH_2 est sensiblement invariant pour les trois échantillons étudiés.

PARAGRAPHE 4 - APERCU SUR LA CRISTALLISATION EN SOLUTION DILUEE.

L'analyse de l'ensemble de nos résultats au moyen du modèle classique des franges micellaires permet de donner une représentation cohérente des phénomènes observés mais il nous a semblé tentant d'essayer de voir dans quelle mesure on pouvait les interpréter à la lumière des conceptions de KELLER (2) et STUART (3) basées sur l'étude de la cristallisation du polyéthylène en solution diluée. Nos expériences dans ce domaine s'étant bornées à l'obtention des mono-

cristaux caractéristiques de ce type de cristallisation, nous rappellerons brièvement les idées admises à son sujet.

A - GENERALITES.

La cristallisation isotherme d'une solution très diluée (c≃0,01g/cm3) de polyéthylène dans un solvant approprié (décaline -xylène) à une température inférieure à la température critique de dissolution conduit à la formation de monocristaux lamellaires (plaquettes) de formation variable suivant les conditions de cristallisation et la nature du polymère.

Nous avons pu nous convaincre par l'expérience (figures 39 et 40) que l'existence de ces mono-cristaux n'est pas limitée aux seuls échantillons linéaires mais qu'elle se manifeste également dans les échantillons de haute pression même si la perfection des cristaux obtenus est nettement inférieure du fait des ramifications.

La dimension caractéristique des plaquettes est leur hauteur, étonamment constante pour un échantillon donné ; cette grandeur caractérise la période de repliement de la chaîne macromoléculaire puisque l'axe des chaînes est perpendiculaire au plan de la lamelle.

On a pu montrer ([78]) cependant que le recuit des plaquettes entraîne une augmentation de cette hauteur qui varie ainsi suivant la température du recuit entre 100 et 400 Å pour le Marlex.

Bien que la cinétique de ce mode de cristallisation soit encore peu connue, elle n'en offre pas moins un grand intérêt dans l'étude des mécanismes de germination et de croissance puisque dans la solution très diluée, les chaînes ont une liberté de mouvement qui n'existe pas dans le polymère fondu, ce qui élimine pratiquement de ce fait l'influence du facteur d'encombrement stérique. Une étude entreprise dans notre laboratoire par RABESIAKA ([79]) a montré que le phénomène de cristallisation secondaire semble ne plus exister, ce qui prouverait que la texture à la fin du processus primaire ne comporte plus de domaines amorphes.

B - COMPARAISON AVEC LA CRISTALLISATION DU POLYMERE FONDU.

L'observation par diffraction des rayons X aux petits angles ([2]) ([57]) d'échantillons cristallisés à partir de l'état fondu révèle

Figure 39 - Monocristaux de Plastylène 4 F obtenus à 60° C par précipitation d'une solution à 1 % de décaline G = 12.000

Figure 40 - Monocristaux de Marlex 50 obtenus à 87° C par précipitation à partir d'une solution à 1 % de xylène G = 5.250

l'existence d'arrangements réguliers et périodiques de microlamelles dont la hauteur variable avec le traitement thermique et l'échantillon est comprise entre 100 et 400 Å. On en a conclu que la structure lamellaire était une unité morphologique inhérente au polymère quel que soit son mode de cristallisation.

Cette structure ne s'oppose pas à la formation ultérieure de sphérulites si l'on admet que celles-ci peuvent s'édifier par torsion et déformation des lamelles dont le plan reste parallèle au rayon de la sphère.

Il nous semble cependant assez difficile de concevoir comment peuvent se former dans le polymère fondu caractérisé par son état de désordre des molécules présentant la configuration repliée extrêmement régulière spécifique des monocristaux.

Néanmoins, nous avons essayé de déceler l'indice d'une structure lamellaire dans nos échantillons par l'examen de leur surface au microscope électronique. La figure 41 relative à un échantillon de Marlex 50 ayant subi un recuit total à 130° C montre effectivement l'apparition d'une structure en «gradins» dus à des lamelles superposées.

Figure 41 - Surface d'un échantillon de Marlex 50 après recuit total à 131° C G = 40.000

C - INTERPRETATION DES RESULTATS AU MOYEN DU MODELE PARACRISTALLIN.

Sur le vu de ces quelques remarques on ne peut évidemment conclure à la généralité de l'existence d'un mécanisme de cristallisation lamellaire dans le polymère fondu. Il nous a paru intéressant cependant de dégager parmi nos résultats ceux qui semblent plaider pour l'assimilation du polyéthylène à l'état condensé à un ensemble de «paracristaux».

1. Distribution des longueurs des cristallites.

On peut supposer avec une certaine vraisemblance qu'il y a un rapport direct entre la longueur moyenne $\overline{N_c}$ des cristallites et la hauteur des plaquettes. Le fait que $\overline{N_c}$ augmente avec l'efficacité du traitement thermique correspond bien à l augmentation de hauteur des lamelles observée par recristallisation encore que les valeurs numériques de $\overline{L}$ comprises entre 50 et 300 Å soient inférieures aux valeurs trouvées pour les plaquettes ([57]) ([78]). Il n est pas exclu également d assimiler la «période moyenne» $\overline{N_a} + \overline{N_c}$ à la période de repliement de la chaine moléculaire dans la lamelle. Ce que nous avons appellé jusqu à présent les domaines amorphes correspondrait dans cette conception aux zones moins ordonnées engendrées à la surface des lamelles par le repliement des chaînes qui perturbe la régularité de la structure.

2. Mécanisme de recristallisation.

Nous avons caractérisé la croissance des unités cristallines pour tous les échantillons par sa nature monodimensionelle. Il nous semble parfaitement logique d expliquer cette croissance par un accroissement de la hauteur des lamelles se manifestant par la croissance des chaines repliées dans une direction perpendiculaire au plan de la lamelle c est le résultat qu ont vérifié expérimentalement GEIL et STATTON ([78]) avec des monocristaux.

On peut donc décrire schématiquement dans cette optique le mécanisme de cristallisation du polymère fondu de la façon suivante La trempe directe des échantillons donne naissance à des plaquettes de hauteurs différentes s organisant en sphérulites. Pendant le recuit à température constante le stade de fusion partielle qui correspond à la disparition des lamelles d épaisseur insuffisante perturbe la distribution des hauteurs des plaquettes dont l'épaisseur va croitre pendant la recristallisation qui se fait à partir des bords. Le recuit amène

par conséquent une égalisation des hauteurs des plaquettes qui ont fondu vers une valeur d'équilibre, égalisation nécessairement d'autant plus limitée que l'échantillon est plus ramifié.

CONCLUSIONS.

Nous avons entrepris dans ce travail une étude comparée de la structure du polyéthylène basée sur les différences des caractéristiques moléculaires des échantillons.

Nous avons donc dû dans une première partie, déterminer ces caractéristiques qui dépendent essentiellement du mode de polymérisation.

1) La détermination des masses moléculaires nous a conduit à fractionner les produits bruts afin d établir une loi reliant la viscosité intrinsèque des fractions à leur masse moléculaire dans un large domaine.

Nous avons été amenés, pour l'établissement de cette loi, à construire un appareil de diffusion de la lumière à haute température dont la qualité essentielle réside dans le système thermostatique qui permet d'obtenir avec précision toute température de 25° C à 200° C et surtout de la garder constante de façon rigoureuse en éliminant tout gradient, rendant de ce fait cet appareil particulièrement adapté à la réalisation d'études cinétiques. Nous ne nous en sommes servis cependant que pour caractériser nos échantillons par leur masse moléculaire moyenne en poids. La connaissance des viscosités et des masses en poids nous a permis dans un certain nombre de cas la détermination des masses moléculaires en nombre donc de la polydispersité des échantillons bruts.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les échantillons étudiés ont tous des polydispersités assez voisines.

2) Nous avons utilisé la spectographie infra-rouge pour calculer le taux de ramification de nos produits et pour y doser la quantité de doubles liaisons présentes.

Nous avons pu mettre en évidence une variation du taux de ramification des échantillons avec la masse moléculaire, variation due à l influence croissante des fins de chaîne lorsque la masse diminue mais nous avons surtout montré les différences importantes existant entre les échantillons peu ramifiés polymérisés sous basse pression et les échantillons de haute pression, très ramifiés.

3) Pour caractériser la structure des échantillons nous avons mesuré le pourcentage de matière cristalline qu'ils contiennent (taux de cristallinité) par l'intermédiaire d'un paramètre facilement mesurable : le volume spécifique. Nous avons insisté sur la définition de l'histoire thermique ; enfin, nous avons pû montrer en déterminant le taux de cristallinité par trois techniques différentes que les résultats s'interprétaient bien dans le cadre de l'hypothèse fondamentale de la séparation du polymère en deux phases amorphe et cristalline juxtaposées.

Les variations de la structure du polyéthylène dépendant à la fois du temps et de la température, nous avons étudié successivement l'influence de la température à temps constant et celle du temps à température constante.

4) Dans le premier cas, on observe une température de transition vitreuse entre -20° C et -25° C indépendante de la nature de l'échantillon et du traitement subi.

Nous avons montré qu'il est impossible d'atteindre un état d'équilibre stable représenté par le cas idéal des n-paraffines de bas poids moléculaire quel que soit le traitement thermique appliqué. Cependant par le recuit total, nous nous sommes approchés de cet état d'équilibre et ce, d'autant plus que l'échantillon est plus cristallin. Pour un même traitement thermique, ce sont les ramifications qui conditionnent en majeure partie l'allure des courbes volume-température ($[\alpha]$, v_{25}, T_f...) ; la masse moléculaire par contre ne joue un rôle important que dans un domaine restreint c'est-à-dire pour des valeurs de $\overline{M}_w$ inférieures à 40.000. Enfin le volume des échantillons à l'état fondu est indépendant de leurs caractéristiques moléculaires.

5) Nous avons essayé de justifier le plus rigoureusement possible le choix des valeurs permettant le calcul du taux de cristallinité à partir du volume spécifique. Bien que ne soit pas absolument garantie l'exactitude en valeur absolue des cristallinités ainsi calculées leurs variations avec la température nous ont permis de proposer un modèle structural particulièrement simple qui rend compte des phénomènes observés et permet de relier la longueur moyenne des cristallites au taux de ramification.

6) Une part importante de ce travail a été consacrée à l'étude des diverses cinétiques de cristallisation isotherme étude qui nous a permis de dégager des observations expérimentales une équation générale

plus complète que la relation d'AVRAMI habituellement utilisée jusqu'ici laquelle ne tient pas compte de l'augmentation de la viscosité du milieu durant la cristallisation. Bien qu'il n'y figure que deux paramètres analogues à ceux d'AVRAMI notre équation a été révélée applicable à diverses cinétiques de cristallisation du polyéthylène.

Enfin, nous avons relié la valeur de ces paramètres à la nature moléculaire des échantillons ce qui nous a conduit à attribuer essentiellement aux ramifications les différences constatées dans les mécanismes et les aspects morphologiques de la cristallisation bien que la polydispersité semble également jouer un rôle important.

L'ensemble de ce travail montre le rôle prépondérant joué sur la structure des échantillons de polyéthylène à l'état condensé par deux sortes de facteurs : le taux de ramification qui résulte des conditions de la polymérisation et le traitement thermique de l'échantillon, facteur purement physique qu'un choix judicieux permet de modifier à volonté.

Il est évident que la technique que nous avons utilisée ne permet de mesurer que des valeurs moyennes et qu'elle ne donne aucun renseignement sur la structure fine du polyéthylène. En de nombreux cas, il est indispensable de vérifier les conclusions que nous avons tirées de son emploi par d'autres techniques dont les plus fructueuses sont les méthodes d'investigation optiques. Telle quelle cependant, la dilatométrie est particulièrement simple et précise et conduit à un ensemble de résultats cohérents permettant de relier les propriétés macroscopiques aux caractéristiques moléculaires des échantillons de polyéthylène.

Cependant, si cette étude nous a permis d'avancer un certain nombre d'hypothèses qui paraissent logiques et satisfaisantes, il n'en reste pas moins que seule une étude systématique par voie optique des mécanismes de cristallisation permettrait d'apporter une preuve définitive à nos conclusions.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1) H. MARK - J. Phys. chem., 44, 764, (1940)

2) A. KELLER - J. Polymer Sci., 17, 291, (1955)
A. KELLER et A. O'CONNOR - Nature, 180, 1289, (1957)
A. KELLER et A. O'CONNOR - Disc. Faraday Soc., 25, 114, (1958)
F.C. FRANK, A. KELLER et A. O'CONNOR Phil. Mag., 4, 200 (1959)

3) H.A. STUART - Kolloid Zeitschr., 165, 1, (1959)

4) A.J. KOVACS- Ricerca Sci., 25, 668, (1955)

5) Brevet Brit., 471.590 (6 Septembre 1937). I.C.I

6) Brevets Belg. 534.792 (11.1.55) - 534.888 (14.1.55)
533.362 (16.5.55) et 540.459 (9.8.55) - K. Ziegler

7) Brevet Belg. 530.617 (24.1.55) - Philipps Chemical Cie.

8) P.J. FLORY - Principles of Polymer Chemistry - Cornell University Press. Ithaca N.Y. (1953)

9) C. WIPPLER et G. SCHEIBLING - J. Chim. Phys. 51 201 (1954)

10) M. GUBLER, C. REISS et H. BENOIT - J.Chim. Phys. 59, 42 ,(1962)

11) G.V. SCHULZ et A. DINGLINGER - Z. physik. Chem., 43, 47, (1939)

12) C. MUSSA i.V - J. Polymer Sci., 28, 587, (1958)

13) B.H. ZIMM - J. Chem. Phys., 16, 1093, (1948)

14) Q.A. TREMENTOZZI - J. Polymer Sci., 36, 113, (1959)

15) R. CHIANG - J. Polymer Sci. 36, 91,(1959)

16) E. DUCH et L. KÜCHLER - Z. Elecktrochem., 60, 218, (1956)

17) C.A. SPERATI W.A. FRANTA et H.W. STARKWEATHER Jr. J. Am. Chem. Soc. 75, 6127, (1953)

18) A.H. WILLBOURN - J. Polymer Sci., 34, 569, (1959)

19) W.M.D. BRYANT et R.C. VOTER - J. Am. Chem. Soc. 75, 6113, (1953)

20) R.S. STEIN et G.B.B.M. SUTHERLAND - J. Chem. Phys. 22, 1993, (1954)

21) R.B. RICHARDS - J. Appl. Chem., 1, 370, (1951)

22) H. CROSS, R.B. RICHARDS et H.A. WILLIS - Disc. Faraday Soc., 9, 235, (1950)

23) F.M. RUGG J.J. SMITH et L.H. WARTMAN J Polymer Sci. 11 1, (1953)

24) M.J. ROEDEL - J. Am. Chem. Soc., 75, 6110, (1953)

25) P.J. FLORY - J. Am. Chem. Soc., 59, 241, (1937)

26) J.J. FOX et A.E. MARTIN - Proc. Roy. Soc. London - A. 175 208, (1940)

27) E.J. SLOWINSKI Jr, H. WALTER et R.L. MILLER - J. Polymer Sci19, 353, (1956) 66

28) D C. SMITH 129th Meeting of the American Chemical Society - Dallas (april 1956)

29) A.J. KOVACS - Thèse, Fac. Sciences Paris, (1954)

30) Handbook of Chem. and Phys. - Chem. Rubb Publisher. Cleveland.

31) L. MANDELKERN M. HELLMANN D.W. BROWN D.E. ROBERTS et F.A. QUINN Jr. - J. Am. Chem. Soc., 75, 4093(1953)

32) D. TURNBULL - Acta Met., 1, 684, (1953)

33) A J. KOVACS et M.G. GUBLER Symposium uber Makromolekule Wiesbaden (octobre 1959) - Kurzmitteilung IA5

34) S. KRIMM et A.V. TOBOLSKY - J. Polymer Sci., 7, 57, (1951)

35) R.L. COLLINS - J. Polymer Sci. 27, 75, (1958)

36) S.L. AGGARWAL et G.P. TILLEY - J. Polymer Sci., 18, 17 (1955)

37) C. SELLA et J.J. TRILLAT - C.R. Ac. Sci. 248, 410, (1959)

38) H.C. RAINE R.B. RICHARDS et H. RYDER - Trans. Faraday Soc., 41, 56, (1945)

39) E. CALVET et P.H. HERMANS - J. Polymer Sci, 6, 33, (1951)

40) G.S. PARKS et J.R. MOSLEY - J. Chem. Phys., 17, 691, (1949)

41) F. DANUSSO, G. MORAGLIO et G. TALAMINI - J. Polymer Sci., 19, 353, (1956)

42) I. SAKANURA et A. NAKAJIMA Kobunshi Kagaku 3 91 (1946)

43) E. HUNTER et W.G. OAKES - Trans Faraday Soc. 41 49 (1945)

44) K. UBERREITER et H.J ORTHMANN - Kolloid Zeitschr. 128 125, (1952) et 132, 61, (1953)

45) F. BUECHE - J. Polymer Sci., 22 113, (1956)

46) P.R. SWANN - J. Polymer Sci., 42, 525, (1960)

47) F.A. QUINN et L. MANDELKERN - J. Am. Chem. Soc., 80, 3178, (1958)

48) E. BUTTA et A. CHARLESBY J. Polymer Sci., 33, 119 (1958)

49) H A. STUART - Physik der Hochpolymeren - Tome III. Springer Verlag, (1955)

50) W.E. GARNER, K. Van BIBBER et A.M. KING - J. 1533 (1931)

51) C.W. BUNN et T.C. ALCOCK - Trans. Faraday Soc., 41, 317, (1945)

52) E.R. WALTER et F.P. REDING - J. Polymer Sci., 21, 561, (1956)

53) A. CHARLESBY et L. CALLAGHAN - J. Phys. Chem. Solids., 4, 227, (1958)

54) F.P. PRICE - J. Chem. Phys., 19, 973, (1951)

55) T.F. WILLIAMS, H. MATSUO et M. DOLE - J. Am. Chem. Soc., 80, 2595, (1958)

56) G. NATTA et P. CORRADINI - Angew. Chem., 66, 565, (1954)

57) C. SELLA - Symposium über Makromoleküle - Wiesbaden (Octobre 1959) - Kurzmitteilung IB7

58) M. AVRAMI - J. Chem. Phys., 7, 1103, (1939) - 8, 212 (1940) - 9, 177, (1941)

59) F.U.R. EVANS - Trans. Faraday Soc., 41, 365, (1945)

60) L.B. MORGAN - Phil. Trans. Roy. Soc., A. 247, 13, (1954)

61) J.B. AUSTIN et R.L. RICKETT - Metals. Techn. (Sept. 1938)

D'après (58)

62) W. KAUZMANN - Chem. Rev., 43, 219, (1948)

63) A.J. KOVACS - C.R. Ac. Sci., 250, 109, (1960)

64) A.K. DOOLITTLE - J. Appl. Phys., 22, 1471, (1951)

65) A. EINSTEIN - Ann. Physik., 19, 289, (1906)

66) L. MANDELKERN - Report 4491 du National Bureau of Standards (1956)

67) L. MARKER, P.M. HAY, G.P. TILLEY, R.M. EARLY et O.J. SWEETING - J. Polymer., Sci., 38, 33, (1959)

68) L.A. WOOD et N. BEKKEDAHL - J. Appl. Phys., 17, 362, (1946)

69) F. RYBNIKAR - J. Polymer Sci., 44, 517, (1960)

70) M.G. GUBLER J.R. RABESIAKA et A.J. KOVACS - J. Chim. Phys. (à publier)

71) G. TAMMANN - Agregatzustand - Leipzig, (1922)

72) J.I. LAURITZEN Jr. et J.D. HOFFMANN - J. Res. of NBS, 64A. 73 (1960)

73) J.D. HOFFMANN J.J. WEEKS et W.M. MURPHEY - J. Res. of NBS. 63 A., 67, (1959)

74) P.J. FLORY - Trans. Faraday Soc., 51, 848, (1955)

75) P.J. FLORY et A.D. MAC INTYRE - J. Polymer Sci., 18, 592, (1955)

76) B.B. BURNETT et W.F. MAC DEVITT - J. Appl. Phys. 28 10.1103 (1957)

77) J.J. KEANE et R.S. STEIN - J. Polymer Sci., 20, 348, (1955)

78) W.O. STATTON et P.H. GEIL - J. Appl. Polymer Sci., 3, 357, (1960)

79) J.R. RABESIAKA - Thèse 3ème Cycle Strasbourg (1961)

80) M.H. COHEN, D. TURNBULL - J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959)

Seconde Thèse :

Les électrodes semi-conductrices.

Strasbourg, le 4 février 1961

Le Président de Thèse,

Ch. SADRON

Vu

Strasbourg, le 4 février 1961

Le Doyen,

J.H. VIVIEN

Vu et permis d'imprimer

Strasbourg, le 6 février 1961

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université

Pour le Recteur
Le Vice-Président du Conseil de l'Université

P. DUQUENOIS